THÈSE

présentée à

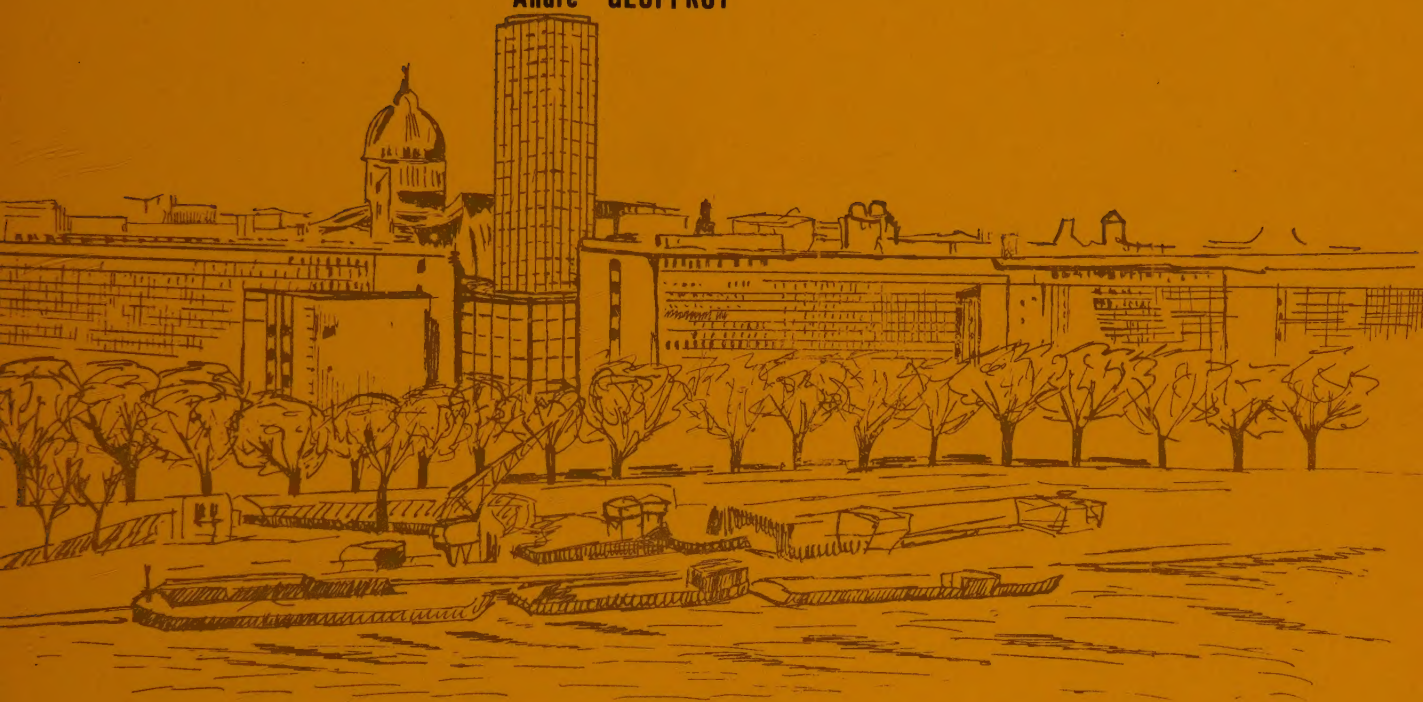
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

André GEOFFROY



ETUDE DU RENFORCEMENT ET DE L'EXTINCTION
DE LA PHOTOLUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM
PAR L'INFRAROUGE PROCHE ; EFFETS PHOTODIELECTRIQUES

Soutenue le 22 février 1983 devant le Jury composé de :

MM.	J. MATTLER	Président
	G. BATAILLER	Examinateurs
	H.E. GUMLICH	
	C. MARTI	
	B. VOLOCHINE	

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

André GEOFFROY

ETUDE DU RENFORCEMENT ET DE L'EXTINCTION
DE LA PHOTOLUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM
PAR L'INFRAROUGE PROCHE ; EFFETS PHOTODIELECTRIQUES

Soutenue le 22 février 1983 devant le Jury composé de :

MM.	J. MATTLER	Président
	G. BATAILLER	Examinateurs
	H.E. GUMLICH	
	C. MARTI	
	B. VOLOCHINE	

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Luminescence (actuellement Laboratoire d'Optique de la Matière Condensée) de l'Université Pierre et Marie Curie.

Je prie Monsieur le Professeur Mattler de bien vouloir trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance et soutenu dans cette recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Marti pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et les discussions amicales que nous avons eues.

Je remercie Messieurs les Professeurs Gumlich, Batailler et Volochine d'avoir bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

Une partie du travail a été réalisée en collaboration avec A. Bourdon ; je le remercie pour m'avoir aidé avec compétence et amitié.

J'ai bénéficié de l'assistance technique des ateliers de mécanique et d'électronique : Messieurs Humbert et Patard ; je les remercie pour leur compétence et leur dévouement.

Mes remerciements vont aussi à Madame Clerjaud et Mademoiselle Duquesne qui ont frappé cette thèse, ainsi qu'à Mesdames Crépin et Boudou qui ont réalisé le tirage.

Je remercie tous mes collègues du laboratoire avec lesquels j'ai eu des échanges de vue fructueux.

Enfin, certaines expériences n'auraient pu être réalisées sans les cristaux de $(Zn_x, Cd_{1-x})S/Mn$ que le Professeur Mojarovski m'avait aimablement procurés lors de son séjour au laboratoire.

INTRODUCTION

L'action de l'infrarouge proche sur la luminescence visible des sulfures de zinc-cadmium excitée par un rayonnement X ou UV donne lieu à différents effets, les uns sont permanents (effets d'extinction ou de renforcement), les autres transitoires (effets de stimulation et de mémoire).

Initialement ce travail était axé sur la recherche de matériaux à bon renforcement, en raison de l'intérêt potentiel qu'ils pouvaient présenter dans certains domaines d'application. Mais il apparut assez vite que le renforcement de la photoluminescence est un phénomène relativement peu fréquent qu'on observe surtout dans des sulfures activés au manganèse. Avec d'autres activateurs, le cuivre par exemple, l'infrarouge provoque généralement une extinction partielle de la lumière émise.

Nous nous sommes alors attachés à éclaircir les mécanismes du renforcement essentiellement dans (Zn, Cd)S/Mn. Nous avons été amenés à étudier aussi, sur les mêmes matériaux, d'autres effets de l'infrarouge tels que les phénomènes de mémoire* et d'extinction.

Le chapitre 1 de ce mémoire est consacré principalement à un rappel de l'état des connaissances de la luminescence à large bande dans $(Zn_x, Cd_{1-x})S$ activé au manganèse ou self-activé (SA). On y examine en particulier les mécanismes de transfert d'énergie mis en évidence, ou supposés, dans ces sulfures.

---

* L'effet de mémoire est un renforcement momentané de l'émission lumineuse qui a lieu au début de l'excitation, dans les sulfures ayant été préalablement soumis à l'infrarouge.

Le chapitre 2 porte sur les effets de l'infrarouge en excitation X. Les caractéristiques spectrales et les cinétiques de ces effets sont étudiées, ainsi que l'influence des divers paramètres (intensité des rayonnements, température,...). Les résultats expérimentaux obtenus nous permettent d'envisager deux mécanismes de renforcement possibles : l'un implique l'existence d'une interaction Auger Mn^{2+} excité - électron de conduction, l'autre est basé sur une compétition entre centres de recombinaison dont un est lié à l'ion Mn^{2+}.

Quelques mesures de la permittivité diélectrique complexe effectuées sur des poudres de (Zn, Cd)S sont présentées au chapitre 3. Leur discussion est basée sur la photoconductivité des grains et la capacité des barrières de surface. Des relations avec le renforcement et l'effet de mémoire sont décrites.

Dans le chapitre 4 nous étudions les effets de l'infrarouge en excitant les émissions Mn et SA par un rayonnement UV ou visible. Les résultats obtenus prouvent entre autres que le phénomène de renforcement peut résulter de plusieurs processus dont les importances relatives varient avec l'énergie d'excitation et la température. Nous exposons comment on peut rendre compte de ces divers résultats en admettant l'un ou l'autre des mécanismes envisagés en excitation X et en prenant en compte les barrières de potentiel créées par les états de surface ou des défauts étendus tels que des dislocations. La possibilité d'un mécanisme basé sur une modification, par l'infrarouge, d'une auto-absorption éventuelle est toutefois envisagée pour expliquer l'apparition d'un renforcement dans la région des premières bandes d'excitation de l'ion Mn^{2+}.

Le chapitre 5 concerne un phénomène que nous avons trouvé presque fortuitement au cours de ce travail : la lumière diffusée dans certains cristaux peut être renforcée ou partiellement éteinte par une illumination secondaire de longueur d'onde différente. Après avoir décrit cet effet, nous en présentons les caractéristiques spectrales et les cinétiques. Nous avons pu observer que dans certaines conditions d'illumination, celles-ci sont analogues, voire identiques (constantes de temps), à celles

du renforcement et de l'effet de mémoire en photoluminescence. Nous en concluons que ces phénomènes sont reliés. Pour rendre compte de ces relations nous esquissons un modèle où un changement de l'état de charge des défauts étendus, sous l'action de l'illumination secondaire, entraine une modification de leur pouvoir diffusant (ou absorbant) et, simultanément, une modification de la densité des porteurs libres en volume.

CHAPITRE 1

Avant d'examiner les effets du rayonnement infrarouge (ou rouge) sur les émissions des sulfures que nous avons étudiés, il est peut-être bon de rappeler les modèles qui ont été proposés pour rendre compte de celles-ci. Ce sera le but de la partie 1.2 de ce chapitre.

Mais en premier lieu (partie 1.1) nous donnerons un bref aperçu des caractéristiques générales des sulfures du type ZnS.

Le reste du chapitre (partie 1.3) sera consacré à l'examen des mécanismes mis en évidence, ou supposés, de certains effets typiques de l'infrarouge ou du champ électrique : extinction et stimulation infrarouges de la luminescence verte du cuivre dans ZnS et électrorenforcement de l'émission du manganèse dans (Zn, Cd)S.

1.1 - GENERALITES SUR LES SULFURES DU TYPE ZnS

1.1.1 - STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les formes cristallines des sulfures de zinc ou de cadmium sont la blende et la wurtzite (voir la figure 1.1). Le réseau spatial de la blende est cubique faces centrées, celui de la wurtzite est hexagonal simple.

Dans ces deux structures, les atomes de soufre (S) constituent un empilement compact et ceux du métal (M) occupent certains sites tétraédriques. Chaque atome M a donc pour premiers voisins quatre atomes de soufre formant un tétraèdre régulier. Les seconds voisins sont constitués par douze atomes M : six d'entre eux sont dans le même plan et les six autres forment soit un prisme trigonal (cas de la wurtzite) soit un antiprisme (cas de la blende).

C'est principalement par la position des troisièmes voisins que les deux structures diffèrent. En effet, on peut remarquer sur la figure 1.1.b un soufre S_o, situé sur l'axe hexagonal (en troisième voisin par rapport à l'atome M_o), qui n'a pas d'équivalent dans la blende. Il en résulte que la symétrie du champ cristallin agissant sur un site Zn (ou Cd) est C_{3v} dans la wurtzite et T_d dans la blende.

Dans les composés binaires à coordination tétraédrique la liaison chimique a un caractère ionique prédominant /1/ : avec ZnS le pourcentage d'ionicité est de 60 à 70% environ ; dans CdS l'ionicité est encore plus marquée car le coefficient d'électronégativité du cadmium est inférieur à celui du zinc (1,4 contre 1,5 à Zn, d'après les données de Pauling).

Le tableau 1 donne les dimensions des paramètres de réseau (a et c sur la figure 1.1) ainsi que les distances interatomiques d(S-M) et d(M-M) pour ZnS et CdS cubiques et hexagonaux /2/.

Rappelons enfin que la différence d'énergie entre les formes blende et wurtzite est petite et que, par conséquent, de légères fluctuations des conditions de croissance d'un cristal peuvent suffire pour que celui-ci

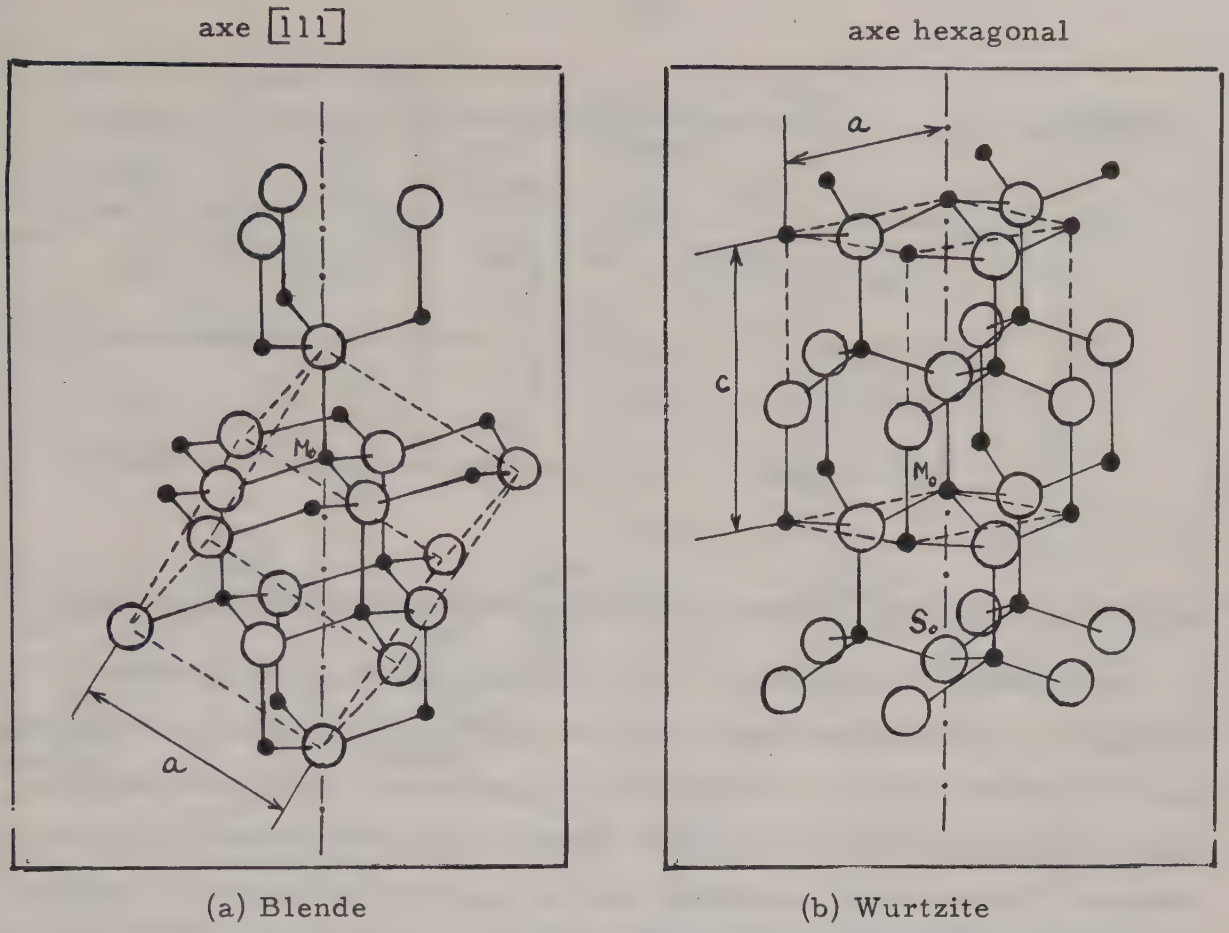


Figure 1.1. Arrangements des atomes métalliques (petits cercles pleins) et des atomes de soufre (grands cercles vides) dans : (a) la blende, (b) la wurtzite. Les lignes hachurées figurent les mailles élémentaires correspondant aux deux réseaux ; les lettres a et c désignent les paramètres de réseau.

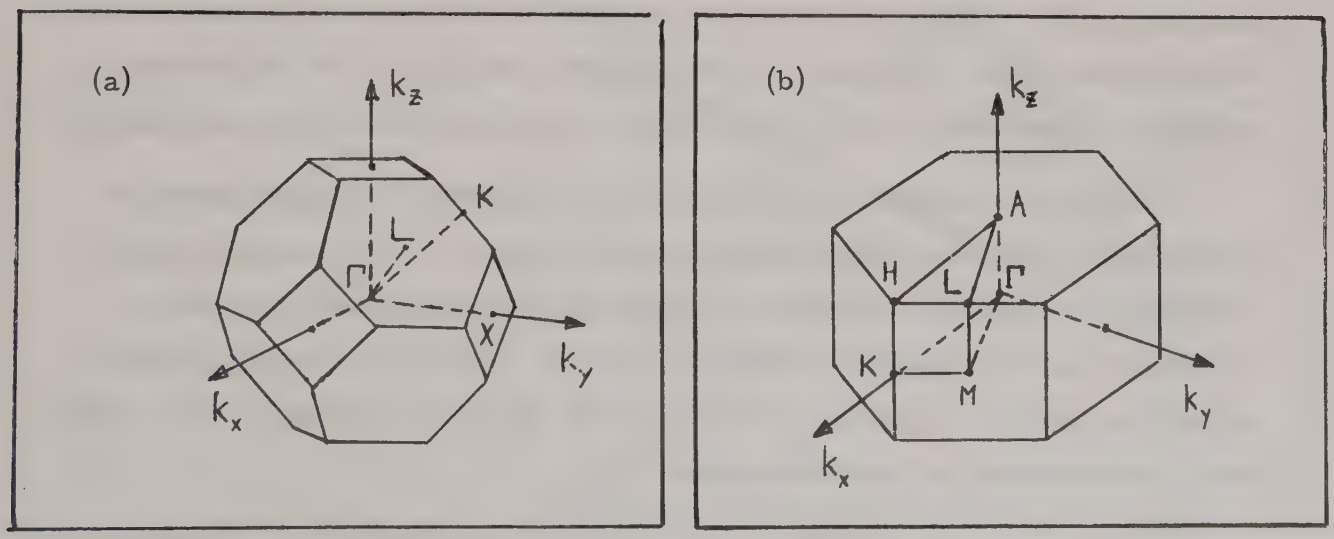


Figure 1.2. Premières zones de Brillouin : (a) du réseau de la blende, (b) du réseau de la wurtzite.

Tableau 1

	Paramètres de réseau (en Å) cub.	Paramètres de réseau (en Å) hex.	d (S-M) (Å)	d (M-M) (Å)
ZnS	a = 5,41	a = 3,82 c = 6,26	2,34	3,82
CdS	a = 5,82	a = 4,14 c = 6,72	2,52	4,13

présente à la fois des séquences cubiques et hexagonales (cristal fauté).

Les défauts d'empilement, qui correspondent aux changements de séquence, sont fréquents dans ZnS ; leur présence entraîne un changement dans l'environnement de certains sites et, corrélativement, une modification du champ cristallin. Du point de vue de la luminescence, on a pu montrer l'influence de ces défauts sur les spectres optiques de certaines impuretés substitutionnelles dans ZnS /3,4/.

1.1.2 - STRUCTURES EN BANDES D'ENERGIE ELECTRONIQUE

La structure en bandes des composés du type ZnS a fait l'objet de nombreux travaux /5,6/ et actuellement l'accord théorie-expérience est bon aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin de la wurtzite et de la blende (voir la figure 1.2). Par contre, lorsqu'on s'éloigne de ces points la connaissance de la structure est plus qualitative que quantitative.

La figure 1.3 montre les structures en bandes des ZnS cubique et hexagonal, calculées par Bergstresser et Cohen /7/, le long des lignes joignant le centre Γ de la zone de Brillouin à certains points de haute symétrie (A, M, K pour la wurtzite et X, L, K pour la blende). On voit en particulier que le gap est direct et qu'il se situe au point Γ. Les résultats obtenus pour CdS sont analogues /7/.

Précisons que les dégénérescences qui apparaissent en Γ sont levées par le couplage spin-orbit : les levées de dégénérescence sont de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} eV environ /8/.

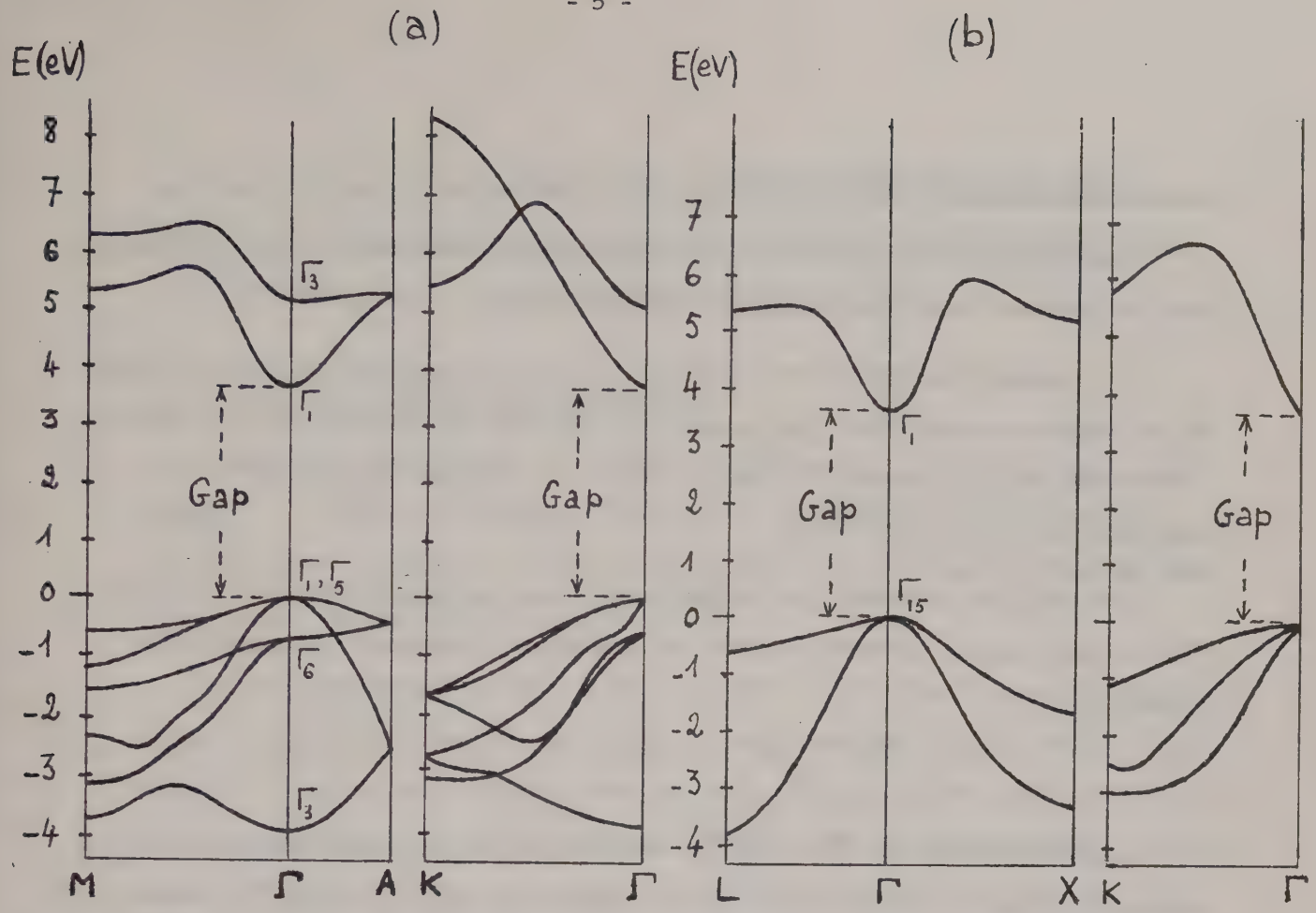
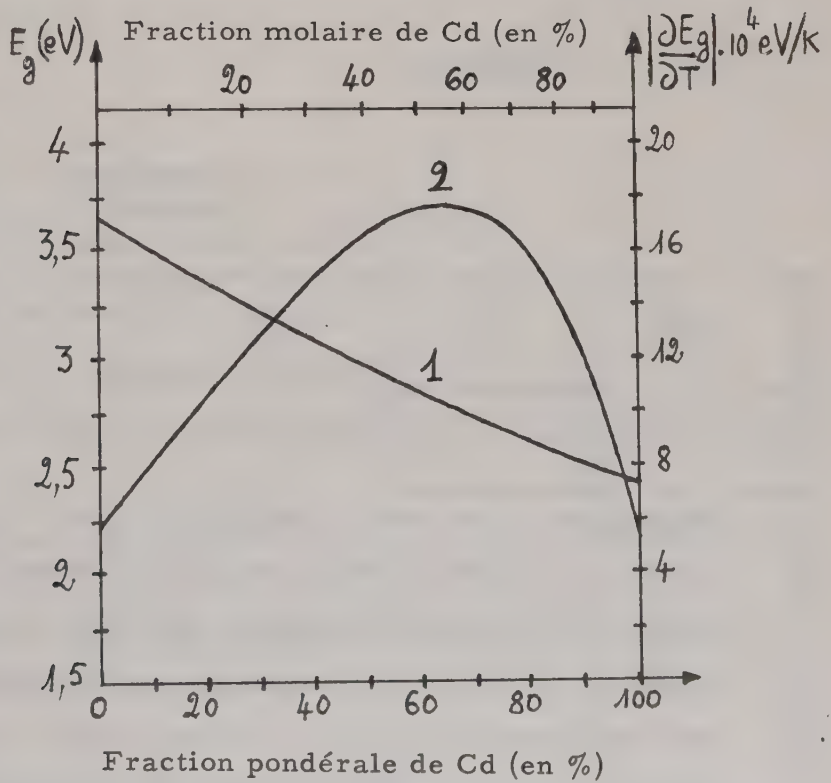


Figure 1.3. Structures en bandes d'énergie électronique : (a) de ZnS hexagonal et (b) de ZnS cubique.

Figure 1.4.



1.1.3 - SULFURES MIXTES $(Zn_x, Cd_{1-x})S$

Les sulfures de zinc et de cadmium syncristallisent en toute proportion et forment ainsi des solutions solides : $(Zn_x, Cd_{1-x})S$.

Une augmentation du pourcentage (1-x) de Cd produit un abaissement de la bande de conduction par rapport à la bande de valence /9/ ; la courbe 1 de la figure 1.4 montre les variations de la largeur (E_g) de la bande interdite en fonction de (1-x).

On sait par ailleurs que le gap varie avec la température T ; entre 77 K et 400 K ces variations sont pratiquement linéaires, on peut alors écrire /10/ :

$$E_g(T) = E_g(T_o) - \beta(x) . T \qquad (1)$$

Les variations de $\beta = \left|\frac{\partial E_g}{\partial T}\right|$ en fonction de la proportion (1-x) de Cd sont montrées par la courbe 2 de la figure 1.4, pour $77\ K \leqslant T \leqslant 400\ K$ /11/.

Le tableau 2 donne les valeurs du gap de ZnS et de CdS.

Tableau 2

		E_g (eV)	
		300 K	T < 15 K
ZnS	wurtzite	3,70	3,91
	blende	3,64	3,84
CdS	wurtzite	2,43	2,58

Remarque : Les valeurs du gap des (Zn, Cd)S données par la courbe 1 de la figure 1.4 doivent être considérées comme des valeurs moyennes valables à l'échelle macroscopique. En effet, les sulfures mixtes ne sont pas ordonnés : à l'échelle microscopique les densités relatives de Zn et de Cd varient d'un point à un autre du matériau. Les régions contenant plus d'atomes de zinc que de cadmium ont un gap plus grand que les régions

voisines riches en cadmium. Ainsi les énergies des bandes de valence et de conduction par rapport au niveau de Fermi (F) sont des fonctions "contravariantes" de la position (voir la figure 1.5).

1.1.4 - ACCEPTEURS ET DONNEURS

Certaines impuretés et certains défauts de réseau (lacunes, interstitiels ...) agissent dans les sulfures en accepteurs ou en donneurs /12,13/, jouant ainsi un rôle essentiel dans les mécanismes de la luminescence et de la photoconductivité /14/.

Les impuretés de type accepteur sont, principalement, des éléments appartenant aux colonnes Ib ou Vb de la classification périodique (voir le tableau 3) substitués respectivement aux cations (Zn ou Cd) ou au soufre. Leur incorporation dans le réseau est favorisée par l'introduction simultanée d'éléments des colonnes IIIb ou VIIb. Ces derniers, qui se substituent respectivement aux cations et au soufre, se comportent en effet comme des donneurs ; ils compensent ainsi (au moins partiellement) les accepteurs et tendent à assurer la neutralité électrique du matériau /15/.

Tableau 3

I b	II b	III b	V b	VI b	VII b
		$Al(3s^2, 3p^1)$	$P(3s^2, 3p^3)$	$S(3s^2, 3p^4)$	$Cl(3s^2, 3p^5)$
$Cu(3d^{10}, 4s^1)$	$Zn(3d^{10}, 4s^2)$	$Ga(4s^2, 4p^1)$	$As(4s^2, 4p^3)$	$Se(4s^2, 4p^4)$	$Br(4s^2, 4p^5)$
$Ag(4d^{10}, 5s^1)$	$Cd(4d^{10}, 5s^2)$	$In(5s^2, 5p^1)$	$Sb(5s^2, 5p^3)$	$Te(5s^2, 5p^4)$	$I(5s^2, 5p^5)$
$Au(5d^{10}, 6s^1)$					

Les sulfures sont des composés non stochiométriques /16/, ils peuvent donc contenir des densités appréciables de lacunes métalliques ou de lacunes de soufre. Les premières se conduisent comme des accepteurs, les secondes comme des donneurs. En tant que telles, ces lacunes sont responsables de l'effet d'autocompensation observé dans un sulfure lorsqu'on y introduit des impuretés d'un seul type.

Les dislocations, entre autres défauts étendus, peuvent être à l'origine de niveaux accepteurs ou donneurs, soit qu'elles provoquent la formation de défauts de réseau ponctuels (lacunes, interstitiels) /95/, soit qu'elles agissent elles-mêmes comme des centres accepteurs ou donneurs. Ce dernier cas, valable notamment dans les solides où la covalence prédomine /17/, correspond à la formation de lignes d'accepteurs (ou de donneurs) dues aux liaisons rompues (pendantes) le long des dislocations coins.

Notons enfin que les positions des niveaux accepteurs par rapport à la bande de valence sont relativement indépendantes de la proportion de Cd contenue dans un (Zn, Cd)S ; par contre, les profondeurs des niveaux donneurs vis-à-vis de la bande de conduction en dépendent fortement /14/.

1.2 - LUMINESCENCE A LARGE BANDE DES (Zn, Cd)S

Dans cette seconde partie nous rappellerons les principaux types de transition radiative qui peuvent se produire dans les sulfures, et nous examinerons, à titre d'exemple, les modèles qui ont été élaborés pour rendre compte des émissions que nous avons observées.

1.2.1 - LUMINESCENCE DUE A DES IMPURETES DE TYPE ACCEPTEUR OU DONNEUR

Elle apparaît ordinairement dans les sulfures activés par des éléments Ib (accepteurs) et (ou) coactivés par des éléments IIIb et VIIb (donneurs). On distingue (voir la figure 1.6) :

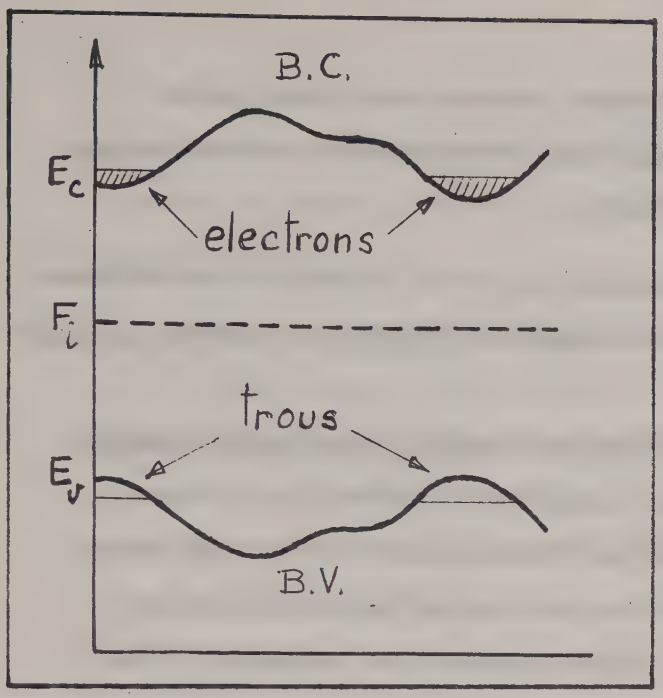


Figure 1.5.

B.C. : bande de conduction
B.V. : bande de valence
F_i : niveau de Fermi intrinsèque

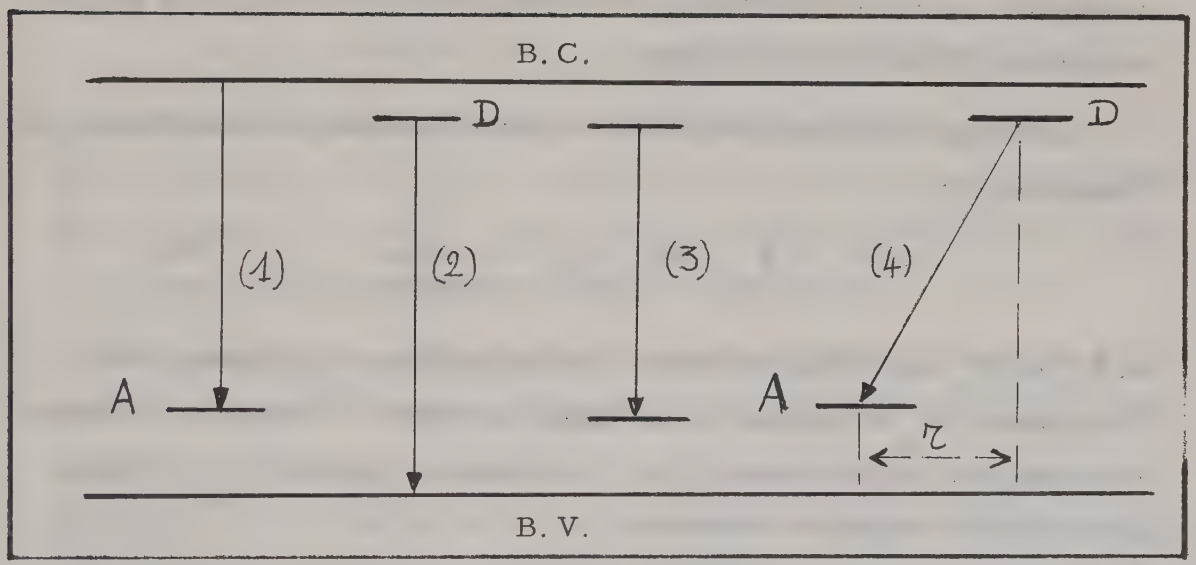


Figure 1.6 : (1) modèle de Schön-Klasens
(2) modèle de Lambe et Klick
(3) centre donneur-accepteur associés
(4) paire donneur-accepteur

1) Les émissions qui interviennent lorsque des électrons de conduction se recombinent avec des trous fixés sur des niveaux accepteurs (modèle de Schön-Klasens /18/).

2) Celles qui apparaissent lorsque des trous libres se recombinent avec des électrons capturés par des donneurs (modèle de Lambe et Klick /19/).

3) Les émissions dues à des centres donneur-accepteur associés /20/. Dans ce modèle la transition radiative s'effectue entre deux niveaux localisés d'un centre créé par l'association forte d'un accepteur et d'un donneur très proches l'un de l'autre (généralement en premiers ou en seconds voisins). Un tel centre a le caractère d'une molécule où serait confinée la transition.

4) Les émissions de paires donneur-accepteur (D-A) : ces émissions apparaissent lorsque, par exemple, les électrons liés aux donneurs ont une fonction d'onde dont l'étendue spatiale est suffisante pour leur permettre de se recombiner directement avec des trous fixés sur des accepteurs relativement éloignés.

L'énergie du photon émis lors d'une transition D-A est donnée par l'équation /21/ :

$$h\tilde{\nu} = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon r} \qquad (2)$$

où E_D et E_A sont respectivement les profondeurs du donneur et de l'accepteur, E_g la largeur de la bande interdite, $e^2/4\pi\varepsilon r$ l'énergie d'interaction coulombienne D-A, r la distance spatiale D-A et ε la permittivité statique du matériau.

La probabilité de transition radiative W, pour une paire D-A excitée, dépend du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou qui sont liés respectivement au donneur et à l'accepteur ; elle dépend donc fortement de la distance r qui sépare D et A. Son expression s'écrit /22/ :

$$W(r) = W_o \exp\left(-\frac{2r}{r_o}\right) \qquad (3)$$

W_o étant une constante qui dépend du matériau, et r_o le rayon de Bohr associé au donneur (ou à l'accepteur si celui-ci était moins profond que le donneur).

D'après les formules (2) et (3), la durée de vie d'une paire D-A excitée est d'autant plus courte, et l'énergie $h\nu$ du photon d'autant plus grande, que la distance spatiale D-A est plus petite. Expérimentalement, ceci se traduit

- par des spectres d'émission résolus dans le temps : si on observe le déclin de la luminescence, après suppression de l'excitation, on trouve que le spectre d'émission se déplace graduellement vers les faibles énergies ;
- ou par un déplacement du pic d'émission vers les hautes énergies, lorsque l'excitation est continue et qu'on augmente progressivement l'intensité de celle-ci. Ce déplacement spectral est attribué à la saturation des paires D-A ayant la plus grande durée de vie.

1.2.1.1 - Emission verte du cuivre dans ZnS/Cu, Cl (ou Al) :

On l'observe lorsque les concentrations de cuivre et de coactivateurs sont à peu près égales : dans le noir, les ions Cu^+ sont compensés par des ions Cl^- (ou Al^{3+}), les charges de ces impuretés par rapport au cristal (charges effectives) étant respectivement -e et +e.

Shionoya et al. /20, 23/ ont montré que cette luminescence est due à des paires D-A. Le schéma de la figure 1.7 en décrit les mécanismes :

Excitation : elle résulte soit d'une excitation bande à bande (transition 1) suivie de la capture d'un trou par l'ion Cu^+ (transition 2), soit de l'absorption d'un photon par cet ion (transition 3). Dans les deux cas un électron est amené dans la bande de conduction et Cu^+ est transformé en Cu^{2+}.

Dans la blende, l'état 3d (5 fois dégénéré orbitalement) de l'ion libre Cu^{2+} est décomposé en deux états, ^2E et $^2T_2$, par le champ cristallin tétraédral ; si on tient compte de l'interaction spin-orbite,

l'état $^2T_2$ est lui-même décomposé en deux états. Dans le cas de ZnS héxagonal, la dégénérescence de l'état 3d de l'ion libre est complètement levée par le couplage spin-orbite et le champ cristallin trigonal ; en particulier, le niveau $^2T_2$ est décomposé en trois niveaux /24/.
Emission : après avoir été capturé par un donneur (Cl^- ou Al^{3+} devenant alors Cl^{2-} ou Al^{2+}) l'électron de conduction se recombine radiativement avec un trou fixé sur le niveau $^2T_2$ de Cu^{2+} (transition 4), ou sur un niveau qui en est issu (cas des sites axiaux) /23, 25/.

Rappelons au passage, que la transformation des ions Cu^+ en ions Cu^{2+} entraine l'apparition d'une absorption photoinduite qui correspond aux transitions de la bande de valence vers le niveau $^2T_2$ et à la transition $^2E \longrightarrow {}^2T_2$; celle-ci conduit à l'excitation de la luminescence infrarouge de Cu^{2+} /23, 26, 28/.

1.2.1.2 - Emission self-activée (SA) de ZnS/Cl

L'émission SA est due à l'association d'une lacune de zinc et d'un ion coactivateur (Cl^-) placé en premier voisin /29/. Le complexe ainsi formé (centre SA) est chargé négativement par rapport au cristal. Il a été décrit par Koda et Shionoya /30/ comme une molécule à symétrie axiale (C_{3v}) comprenant l'halogène et les trois ions soufre plus proches voisins de la lacune. Utilisant la méthode LCAO, ces auteurs ont élaboré un modèle d'orbitales moléculaires montrant que l'excitation caractéristique de la luminescence SA correspond à deux transitions dipolaires électriques polarisées, l'une (π) parallèlement à l'axe de symétrie chlore-lacune, l'autre (σ) perpendiculairement au même axe (voir figure 1.8 a).

Par ailleurs, les expériences de résonance paramagnétique électronique faites par Kasai /31/, Schneider /32/ et Watkins /33/ ont permis de montrer que le centre SA est aussi à l'origine des signaux R. P. E. observés dans les ZnS/Cl photoexcités : sous excitation UV le centre SA perd un électron et devient alors un défaut accepteur paramagnétique (appelé centre A). Watkins remarque en outre que l'intensité des signaux R. P. E. diminue lorsque le sulfure est soumis

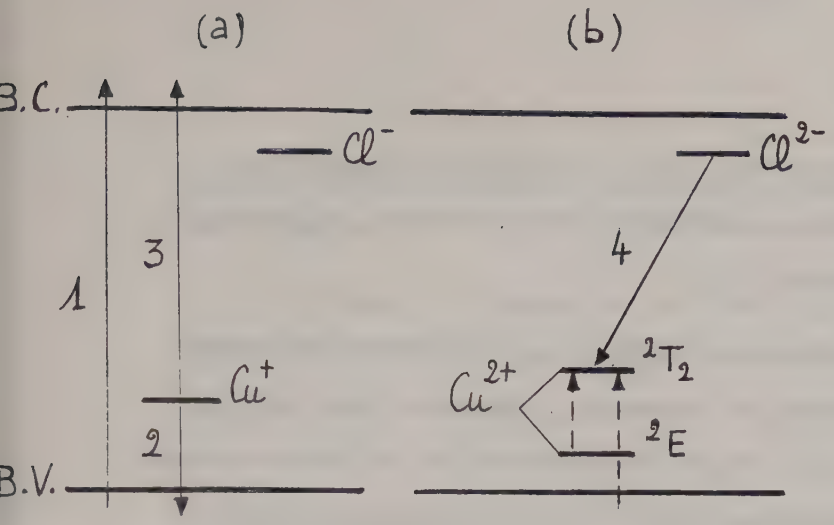


Figure 1.7

Mécanismes d'excitation (a) et d'émission (b) de la luminescence verte de ZnS/Cu, Cl.

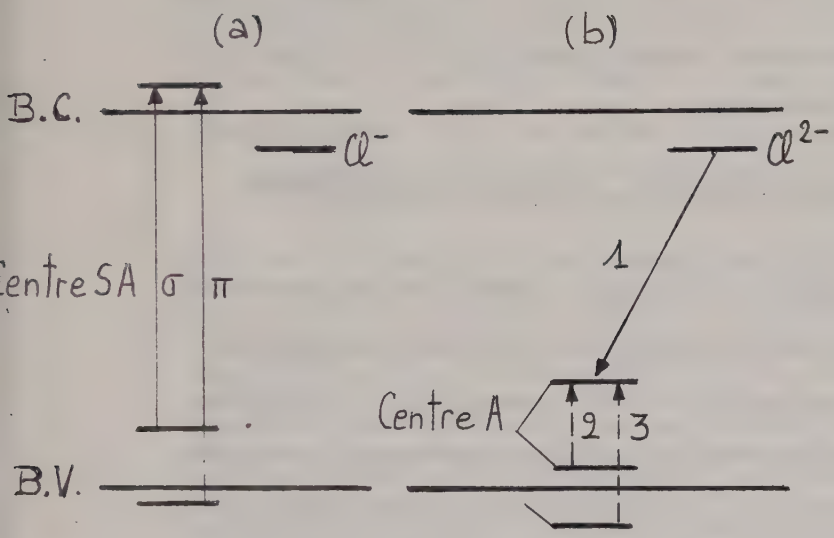


Figure 1.8

Mécanismes d'excitation (a) et d'émission (b) de la luminescence self-activée de ZnS/Cl.

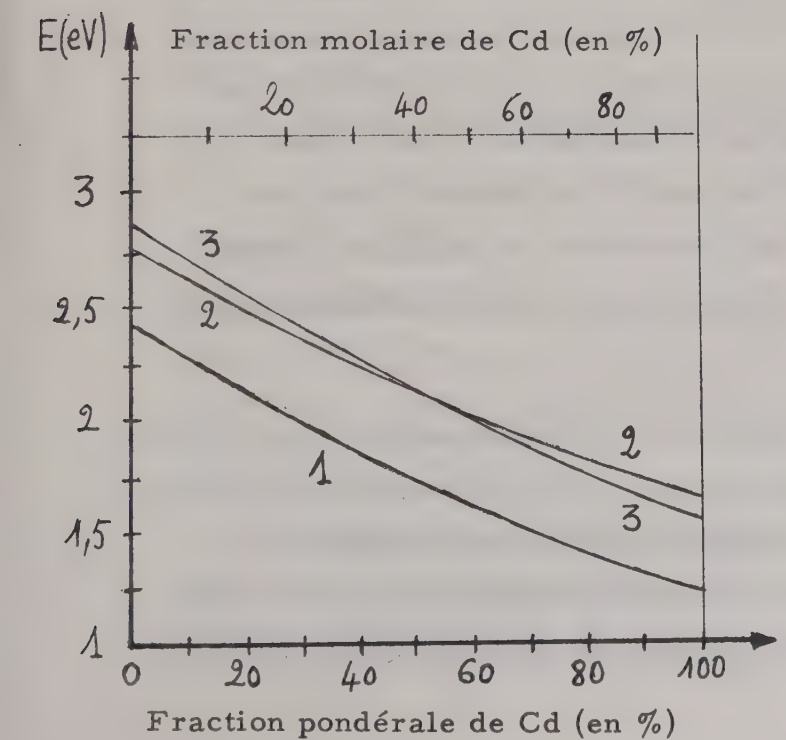


Figure 1.9

Influence du pourcentage de Cd sur la position du maximum d'émission des (Zn, Cd) S.
(1) émission "verte" de Cu, (2) émission S.A., (3) émission "bleue" de Cu

(d'après Ortmann et Treptow /37/)

à des rayonnements infrarouges de 0,90 μ et 1,30 μ ; il impute ce "blanchiment" à des transitions polarisées entre niveaux du centre A (transitions 2 et 3 sur la figure 1.8 b).

Initialement l'émission SA était attribuée à une transition entre l'orbitale 4s du chlore associéeà la lacune de zinc et un trou sur l'un des atomes soufre voisins /30/. Mais les expériences de spectroscopie résolue dans le temps réalisées par Era et al. /34/ montrent qu'en fait il s'agit d'une émission de paire D-A : la transition radiative s'effectue entre un donneur Cl^{2-} isolé, qui a capturé un électron de conduction et un centre A (transition 1 sur la figure 1-8b). Les résultats obtenus par James et al. /35/ en résonance magnétique détectée optiquement confirment ce mécanisme d'émission.

1.2.1.3 - Emission SA et émission "verte" du cuivre dans $(Zn_x, Cd_{1-x})S$

Le remplacement graduel de Zn par Cd dans les sulfures self-activés ou dopés avec Cu entraîne un déplacement des deux bandes d'émission, SA et verte, vers les faibles énergies /36/. L'énergie, au maximum des bandes, varie presque linéairement avec la proportion (en poids) de Cd (du moins tant que celle-ci n'excède pas 50%) ; elle est aussi presque proportionnelle au gap et aux distances entre atomes plus proches voisins /37, 38/.

D'autre part, l'action de la température sur ces émissions produit des effets semblables dans ZnS et dans les sulfures mixtes : lorsque la température croît, l'émission SA se déplace vers les hautes énergies, tandis que l'émission "verte" se déplace en sens contraire ; une diminution de la température produit évidemment des effets inverses /39/.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude particulière concernant les mécanismes d'émission des (Zn, Cd)S self-activés ou activés par le cuivre. Cependant les résultats expérimentaux rappelés ci-dessus semblent indiquer que ces mécanismes sont analogues à ceux qui se produisent dans ZnS. Des expériences de spectroscopie résolue

dans le temps pourraient peut-être apporter des informations utiles sur ce sujet.

La figure 1.9 donne la position du maximum des bandes d'émission "verte" (courbe 1) et SA (courbe 2) en fonction du pourcentage de CdS contenu dans les sulfures de zinc-cadmium.

1.2.2 - LUMINESCENCE DUE A DES IMPURETES APPARTENANT A LA SERIE DES METAUX DE TRANSITION

Les impuretés faisant partie des métaux de transition se substituent généralement à Zn^{2+} sous la forme d'ions divalents Mn^{2+}. Dans ce cas leur introduction dans le réseau ne fait apparaître aucune charge effective et, par suite, n'implique pas d'effet de compensation.

Les bandes d'absorption et d'émission des ZnS dopés avec ces ions correspondent à des transitions entre états issus d'une configuration $3d^n$ de l'ion libre soumis au champ cristallin. On considère en général que ce champ résulte de la superposition d'un champ de symétrie tétraédrique (T_d), qui permet de rendre compte des bandes et d'un champ axial. Ce dernier, qui n'existe que dans les cristaux fautés ou de structure wurtzite prédominante, permet d'expliquer, entre autres choses, certains spectres de raies apparaissant dans les bandes quand la température diminue /4/.

1.2.2.1 - Emission due au manganèse

La configuration stable de l'ion libre Mn^{2+} est la couche semi-pleine $3d^5$ et son état fondamental est le singulet orbital ^6S où tous les spins électroniques sont parallèles. Les premiers états excités correspondent au retournement du spin de l'un des cinq électrons 3d ; dans l'ordre des énergies croissantes, on obtient une suite d'états de spin 3/2 : ^4G, ^4P, ^4D et ^4F.

Le champ cristallin tétraédral subdivise les différents états de l'ion libre en plusieurs composantes appartenant aux représentations irréductibles du groupe T_d, on a (en notations de Mulliken) :

$^6S \dashrightarrow {}^6A_1$
$^4G \dashrightarrow {}^4T_1 + {}^4T_2 + {}^4A_1 + {}^4E$
$^4P \dashrightarrow {}^4T_1$
$^4D \dashrightarrow {}^4T_2 + {}^4E$
$^4F \dashrightarrow {}^4T_1 + {}^4T_2 + {}^4A_2$

La figure 1.10 montre la levée de dégénérescence des états de la configuration $3d^5$ par un champ à symétrie cubique.

Les transitions entre l'état fondamental et les états quartets ci-dessus sont normalement interdites par le spin dans l'ion libre. Mais dans le cristal l'interdiction est levée par le champ cristallin, le couplage avec les phonons et l'interaction spin-orbite.

Ainsi les spectres optiques des ZnS activés par le manganèse présentent :

- une bande d'émission à 5 850 Å attribuée à la transition $^4T_1(^4G) \longrightarrow {}^6A_1(^6S)$,
- et cinq bandes d'absorption dont les maxima se situent approximativement à 5 300, 4 950, 4 650, 4 300 et 3 950 Å : les trois premières correspondent aux transitions de l'état $^6A_1(^6S)$ vers les états $^4T_1(^4G)$, $^4T_2(^4G)$ et $^4A_1 + {}^4E(^4G)$ (voir la figure 1.11) ; les deux autres ne sont pas encore attribuées avec certitude. D'après T. Kushida et al. /40/, par exemple, ces deux dernières bandes correspondent aux transitions de l'état $^6A_1(^6S)$ vers les états $^4T_2(^4D)$ (4 300 Å) et $^4E(^4D)$ (3 950 Å) ; ceci est en accord avec les résultats de Ford et al. /41/ et de Gumlich et al. /42/, mais pas avec ceux de Mc Clure /43/ [$^4T_1(^4P)$ et ^4E ou $^4T_2(^4D)$] et de Langer et Ibuki /44/ [$^2T_2(^2I)$ et $^4T_2(^4D)$].

L'incorporation dans ZnS/Mn de proportions croissantes de CdS ne modifie pratiquement pas les positions des bandes d'absorption ou d'émission du manganèse.

a) Position du niveau fondamental de l'ion Mn^{2+} par rapport aux bandes de valence et de conduction

Pour fixer la position du niveau fondamental $^6A_1(^6S)$ de l'ion Mn^{2+} par rapport aux bandes, on est conduit à déterminer l'énergie néces-

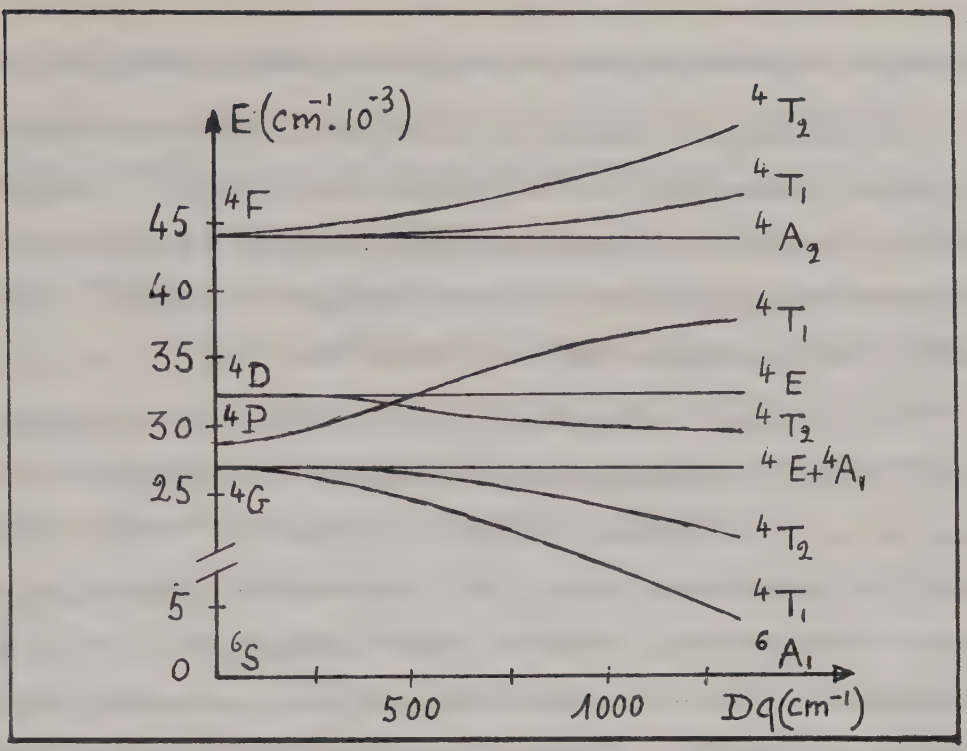


Figure 1.10 : Levée de dégénérescence des états de la configuration $3d^5$ (Mn^{2+}) par un champ cubique (diagramme d'Orgel) (8 000 $cm^{-1} \leftrightarrow 1$ eV)

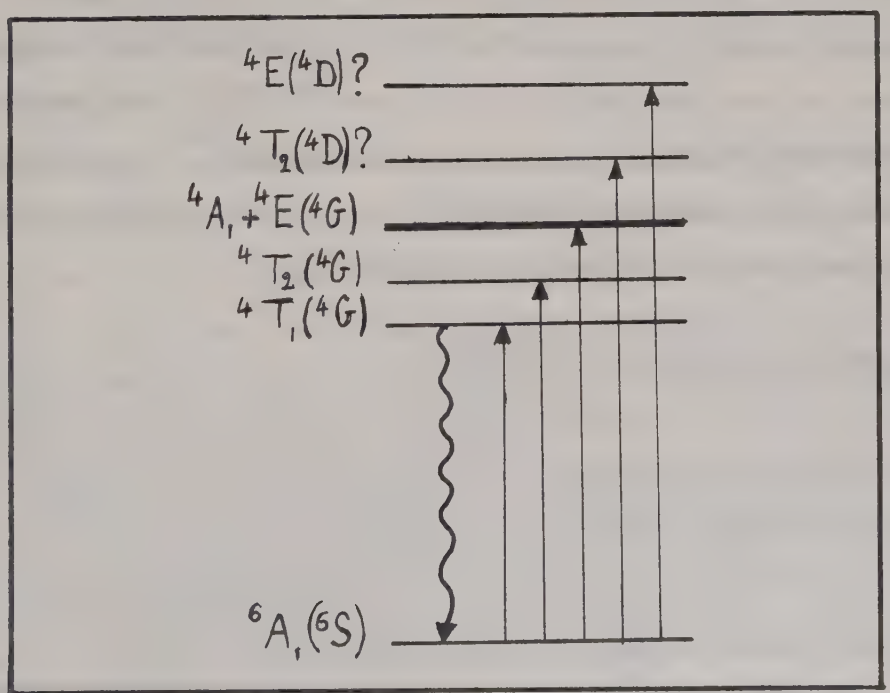


Figure 1.11 : Niveaux d'énergie et transitions internes à l'ion Mn^{2+} dans un champ cubique.

saire pour amener un électron de cet ion dans la bande de conduction.

En utilisant la méthode de calcul du cycle de Born-Haber /45/ et tenant compte des effets de polarisation du cristal, Gumlich et al. /42/ ont estimé à une dizaine d'électron-volts l'énergie requise pour ce transfert ; ce qui situe le niveau fondamental de Mn^{2+} à environ 6 eV en dessous du sommet de la bande de valence.

Par ailleurs, en appliquant la théorie du champ cristallin, Allen /46/ a évalué les variations de l'énergie d'ionisation des ions $3d^n$ en fonction de n. Connaissant cette énergie pour Fe^{2+} ($3d^6$) (déterminée en R. P. E. par Räuber et al. /47/) il en déduit celles des autres ions. Allen trouve ainsi que le niveau fondamental de Mn^{2+} est localisé à quelques dizièmes d'électron-volt au-dessus de la bande de valence. Dans ce cas, on devrait pouvoir observer, par exemple, une diminution des signaux R. P. E. de Mn^{2+} chaque fois qu'un rayonnement ultraviolet (ou visible) change l'état d'ionisation de cette impureté ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$). Or, à notre connaissance, ceci n'a jamais été signalé dans ZnS.

A l'aide d'une méthode de spectroscopie d'émission électronique induite par les rayons X, Langer et al. /48/ ont déterminé la position de certains niveaux atomiques de Zn, S et Mn dans des cristaux de ZnS, MnS et ZnS/Mn. En comparant les résultats obtenus, ces auteurs ont été amenés à placer le niveau 3d de l'ion Mn^{2+} à environ 3 eV sous le sommet de la bande de valence ; ce qui semble confirmer qualitativement les conclusions de Gumlich et al.

b) Transfert d'énergie à l'ion Mn^{2+}

L'émission du manganèse peut apparaître lorsque ZnS est soumis à un rayonnement lumineux ne tombant pas dans les bandes d'absorption de cette impureté. Dans ce cas l'excitation de Mn^{2+} résulte :

- soit d'un transfert d'énergie d'un centre luminogène excité (sensibilisateur) à un ion Mn^{2+} (émetteur) /49, 51/,
- soit d'un transfert d'énergie par migration de porteurs libres ou d'excitons libres vers Mn^{2+} /52/.

Selon Jaszczyn-Kopec et al. /53/ la sensibilisation de l'émission du manganèse dans ZnS/Mn, Cl est due notamment à un transfert d'énergie par résonance des centres SA aux ions Mn^{2+}.

Ce mécanisme a été également proposé par Shionoya et al. /54-55/ pour rendre compte de l'augmentation de l'émission Mn en présence de Pb et Cu, ainsi que par Tabei et al. /56/ pour expliquer l'effet poison du manganèse sur la luminescence verte de ZnS/Cu, Cl. Cependant, d'après ces auteurs, un transfert d'énergie par migration de porteurs libres peut être appréciable aux températures élevées.

L'existence d'un transfert de l'énergie d'un exciton à Mn^{2+} a été montrée par Kawai et Hoshina /52,57/. Selon ces derniers, l'énergie des électrons de valence est plus élevée autour de Mn^{2+} qu'autour de Zn^{2+}, car le potentiel d'ionisation de Mn^{2+} ($\simeq$ 15,70 volts) est inférieur à celui de Zn^{2+} ($\simeq$ 17,90 volts). De ce fait, l'ion Mn^{2+} crée un puits de potentiel pour le trou, autrement dit : Mn^{2+} est à l'origine d'un potentiel électrostatique de courte portée qui retient les trous arrivant (ou produits) près de cet ion. Il est alors possible qu'un exciton libre se lie à Mn^{2+} par l'intermédiaire de son trou, et que l'énergie d'annihilation de l'exciton lié ainsi obtenu, soit transférée par résonance au centre Mn.

Notons que les excitons libres s'annihilent plutôt non radiativement par collision avec des défauts cristallins. Leur chance de se lier à Mn^{2+} est donc relativement faible dans des sulfures mixtes de zinc-cadmium où les défauts sont généralement nombreux. Dans ces matériaux, l'excitation de Mn^{2+} devrait donc correspondre, plus probablement, à un transfert par résonance

- de l'énergie de recombinaison d'un trou piégé autour de Mn^{2+}, avec un électron fixé sur un donneur proche (voir la figure 1.12 (b)) ;
- ou de l'énergie d'annihilation d'un exciton lié à Mn^{2+}, qui aurait été formé directement par l'association trou piégé - électron libre (voir la figure 1.12 (a)).

Le modèle de Kawai et Hoshina est à rapprocher des idées anciennes

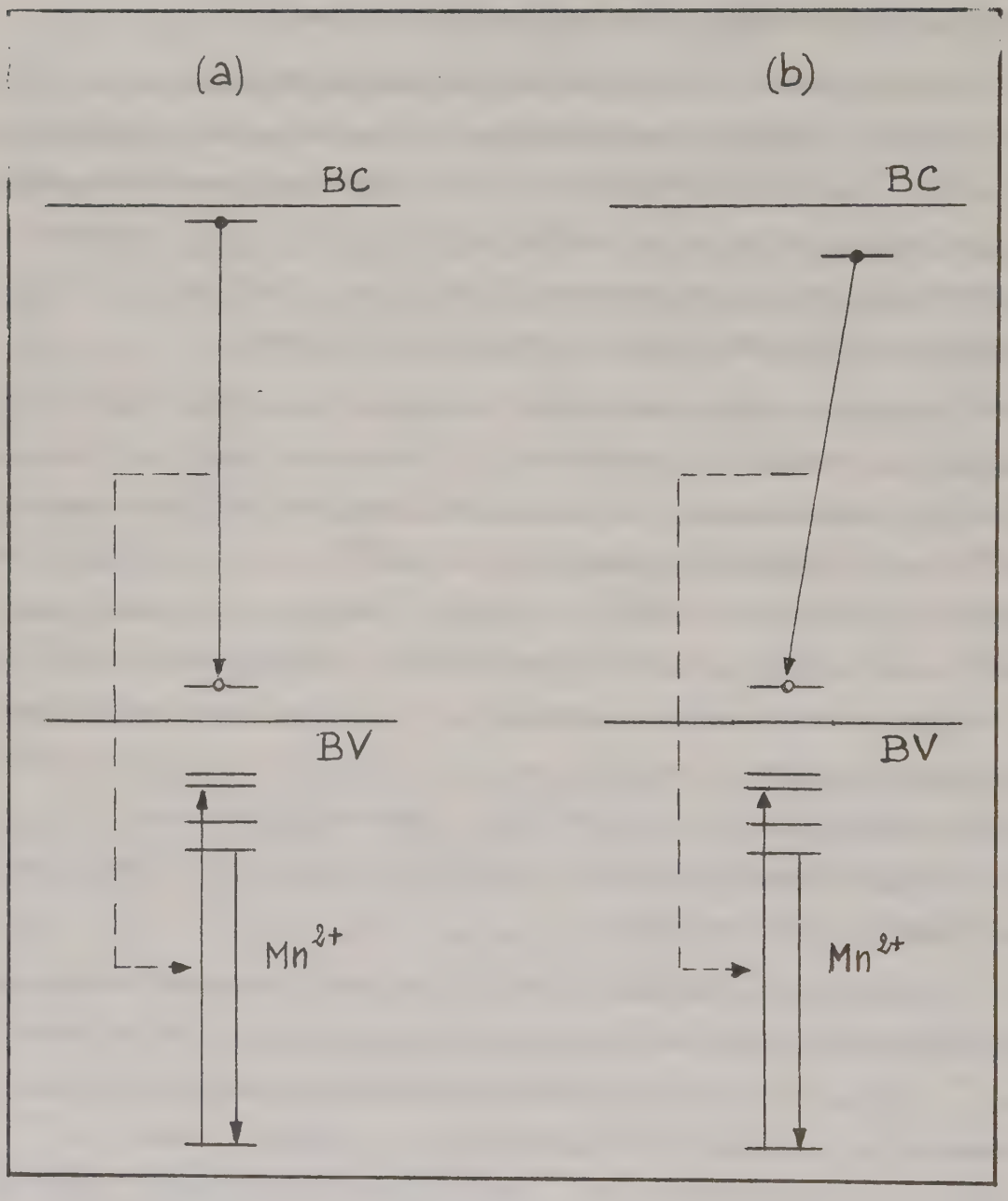


Figure 1.12.

Excitation de l'ion Mn^{2+} par transfert d'énergie, dans le cas :

a) de l'annihilation d'un exciton lié à l'ion,

b) d'une transition entre un donneur proche de Mn^{2+} et le puits de potentiel créé par cet ion.

(d'après /57/)

de Levshin et al. /58/, Kroger /59/ et Vlasenko /60/ selon lesquelles le manganèse perturberait localement le potentiel cristallin, provoquant ainsi l'apparition d'un niveau d'énergie à quelques dizièmes d'électron-volt au-dessous de la bande de valence /58/ ou en dessous de la bande de conduction /59, 60/.

En étudiant le spectre de réflexion de l'exciton dans ZnTe/Mn et CdTe/Mn, Konrakov et al. /61, 62/ ont montré que le champ magnétique décompose la raie excitonique 1s en plusieurs composantes polarisées, alors que ce champ est sans action en l'absence du manganèse. Ils attribuent l'effet à une interaction magnétique entre Mn^{2+} et les porteurs qui composent l'exciton libre. On peut alors se demander si des interactions de ce type, qui existent probablement dans ZnS/Mn et CdS/Mn, ne peuvent pas être à l'origine de l'excitation de Mn^{2+} dans ces matériaux, comme peuvent l'être les interactions électriques dipole-dipole /49/.

1.2.2.2. - Emissions dues au fer

L'état fondamental de l'ion libre $Fe^{2+}(3d^6)$ est le quintuplet orbital ^5D. Celui-ci est décomposé en deux états, ^5E et $^5T_2$, par le champ cristallin tétraédral, l'énergie de l'état ^5E étant la plus basse. Les résultats expérimentaux sur l'absorption et l'émission infrarouges de ZnS/Fe confirment ce modèle /63, 64/. En particulier, l'émission ($\lambda = 3\,\mu$) est attribuée à la transition $^5T_2(^5D) \rightarrow {}^5E(^5D)$ /64, 65/.

L'énergie minimum nécessaire pour ioniser optiquement l'ion Fe^{2+} dans ZnS est d'environ 3 eV /66/. L'état fondamental $^6A_1(^6S)$ de l'ion $Fe^{3+}(3d^5)$, qui résulte de cette ionisation (ou de la capture d'un trou par Fe^{2+}) est détecté par R. P. E.. Les résultats expérimentaux de Jaszczyn-Kopec et al. /67/ semblent montrer que l'émission rouge ($\lambda \simeq 0,66\,\mu$) de ZnS/Fe, Cl est due à une transition entre un donneur tel que Cl^{2-} et un ion Fe^{3+}.

L'ion Fe^{2+} peut devenir Fe^{+} $(3d^7)$ en capturant un électron. Holton et al. /68/ ont observé en R. P. E. l'état fondamental $^4A_2(^4F)$ de Fe^{+} dans ZnS ; la position du niveau correspondant à cet état se situe à

quelques centièmes d'électron-volt en dessous de la bande de conduction.

Dans les (Zn, Cd)S/Fe, on doit s'attendre à un déplacement de l'émission rouge de Fe^{3+} vers les faibles énergies lorsque la proportion de Cd croît. Par contre, la bande d'émission infrarouge, qui correspond à une transition interne à Fe^{2+}, ne devrait pas se déplacer très sensiblement, du moins pour de faibles pourcentages de cadmium.

1.3 - MECANISMES DE L'EXTINCTION ET DE LA STIMULATION INFRAROUGES DE LA LUMINESCENCE VERTE DE ZnS/Cu, Al (OU Cl). MODELES POUR L'ELECTRORENFORCEMENT DE L'EMISSION DU MANGANESE DANS (Zn, Cd)S

Comme nous le verrons par la suite, l'examen de ces mécanismes et de ces modèles peut apporter des informations utiles pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux ; c'est pourquoi cette troisième partie leur est consacrée.

1.3.1 - EXTINCTION PAR L'INFRAROUGE DE L'EMISSION VERTE DE ZnS/Cu, Al.

L'étude expérimentale de cet effet a montré que /69/ :

- à température ambiante, le spectre du rayonnement infrarouge, qui provoque l'extinction, coïncide avec le spectre d'absorption de l'ion Cu^{2+} dans ZnS /70/ : il est formé de deux bandes dont les maxima se situent aux environs de $0,80\mu$ et de $1,30\mu$;

- à basse température la bande à $1,30\mu$ disparaît ;

- l'infrarouge produit une photoconductivité par trous dont le spectre d'excitation est semblable à celui de l'extinction, aussi bien à température ambiante qu'à basse température ;

- l'introduction dans le sulfure d'une impureté "poison de la luminescence" (Co, Ni, Fe, ...) accentue l'extinction.

L'interprétation de l'ensemble de ces résultats a conduit au modèle

d'extinction suivant (voir la figure 1.13) :

a) Le rayonnement infrarouge libère les trous des ions Cu^{2+} (transition 1), ou bien autorise leur libération thermique (transition 3) en excitant ces ions (transition 2). Dans les deux cas, la libération des trous correspond à la transformation d'ions Cu^{2+} en ions Cu^{+} et, par suite, à une diminution des transitions radiatives D-A.

b) Ainsi libérés, les trous se recombinent avec les électrons de conduction par l'intermédiaire des centres non radiatifs (transitions 4 et 5).

1.3.2 - STIMULATION INFRAROUGE DE LA LUMINESCENCE DUE AUX PAIRES D-A ; CAS DE ZnS/Cu, Al

Lorsqu'un sulfure tel que ZnS/Cu, Al vient d'être exposé à un rayonnement primaire (X, UV, ...), il faut attendre un certain temps avant que la population des donneurs et des accepteurs (en électrons et en trous) corresponde à la température du réseau. L'attente est d'autant plus longue que les probabilités de recombinaison et de réexcitation thermique sont faibles (voir l'appendice A). Cependant un rayonnement infrarouge approprié peut accélérer le retour à l'équilibre thermique et ainsi, dans certains cas, donner lieu à une stimulation de la luminescence.

Le travail de Tabei et al. /69/ sur la stimulation infrarouge de l'émission verte de ZnS/Cu, Al permet de mieux comprendre les mécanismes de cet effet dans le cas où la luminescence est due à des paires D-A.

Par des mesures de spectroscopie d'émission résolue dans le temps, ces auteurs ont montré que le rayonnement infrarouge provoque un déplacement du sommet de la bande d'émission vers les courtes longueurs d'onde pendant les premiers instants du déclin. Ceci implique une modification de la distribution statistique des distances intrapaires des paires D-A excitées : au début du déclin de l'émission, la distance intrapaire la plus probable est plus courte en présence de l'infrarouge qu'en l'absence de celui-ci.

Cette redistribution des distances intrapaires est à l'origine de la stimulation. Or, il y a différentes manières d'obtenir un tel changement et, par conséquent, plusieurs mécanismes de la stimulation. Par exemple, dans ZnS/Cu, Al :

- un électron, qui est libéré d'un ion Al^{2+}, peut migrer à travers la bande de conduction et se fixer sur un ion Al^{3+} spatialement plus proche d'un accepteur vide (Cu^{2+}) ;

- de même, un trou libéré d'un ion Cu^{2+} peut migrer dans la bande de valence et être capturé par un ion Cu^{+} plus proche d'un donneur occupé (Al^{2+}).

Dans les deux cas la probabilité de transition D-A est plus grande, d'où une stimulation de l'émission.

La stimulation par migration d'électrons a été observée par Allen /71/ avec une lumière infrarouge de 9 à 11 μ environ (ce domaine spectral correspond à l'absorption des ions Al^{2+} dans ZnS /23/.

Par ailleurs, le spectre de stimulation par migration de trous coïncide avec le spectre d'absorption de l'ion Cu^{2+} dans ZnS. Il correspond également au spectre d'extinction à la température ambiante, mais pas à basse température ($\leqslant$ 77 K). En effet, contrairement à ce qui se passe pour l'extinction, la bande à 1,30 μ ne disparait pas. Tabei et al. expliquent ce fait en admettant que les trous dans l'état ^2E migrent, sans passer par la bande de valence, selon un processus de "hopping". Ceci implique que la fonction d'onde de l'état ^2E ait une extension spatiale suffisante et que la densité des accepteurs cuivre soit assez grande.

1.3.3 - ELECTRORENFORCEMENT DE L'EMISSION DU MANGANESE DANS (Zn, Cd)S

L'effet de renforcement considéré ici est obtenu avec des champs électriques dont l'intensité est inférieure au seuil d'électroluminescence (renforcement du type Destriau). De tels champs n'augmentent pas le nombre total de recombinaisons électron-trou, mais ils

peuvent, d'une part, entrainer la libération des porteurs de charge fixés sur des niveaux d'énergie suffisamment proches des bandes de valence ou de conduction et, d'autre part, provoquer la diffusion des porteurs libres d'une région à une autre du matériau /72,73/.

La plupart des modèles d'électrorenforcement sont basés sur la compétition entre centres de recombinaison : le champ électrique appliqué provoque une augmentation du nombre de transitions dont l'énergie est transférée aux ions Mn^{2+} et une diminution corrélative des recombinaisons non radiatives /74,75/ ou des transitions qui produisent par exemple l'émission SA /76/.

Dans certains cas cependant, le renforcement est attribué à une diminution du nombre des désexcitations non radiatives du manganèse /72/ /77,78/.

1.3.3.1 - Exemples de modèles basés sur la compétition entre centres de recombinaison

Considérons un sulfure dont le schéma énergétique (simplifié) est formé de deux niveaux (voir la figure 1.14) : l'un (niveau 1) est lié à Mn^{2+} et proche de BC, l'autre (niveau 2) est non radiatif et plus proche de BV que de BC. Désignons par N_1 et N_2 les densités respectives de ces niveaux dont n_1 et n_2 sont occupés par des électrons ; soit G le nombre d'électrons et de trous libres créés par unité de volume et de temps. Dans ce schéma les seules réexcitations thermiques possibles correspondent aux transitions électroniques niveau 1 $\longrightarrow$ BC et BV $\longrightarrow$ niveau 2.

Les équations décrivant les cinétiques de recombinaison sont alors :

$$\frac{dn}{dt} = G - \alpha_1 n (N_1 - n_1) - \alpha_2 n (N_2 - n_2) + \alpha_1' n_1 \qquad (4)$$

$$\frac{dp}{dt} = G - \beta_1 n_1 p - \beta_2 n_2 p + \beta_2' (N_2 - n_2) \qquad (5)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \alpha_1 n (N_1 - n_1) - \alpha_1' n_1 - \beta_1 n_1 p \qquad (6)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \alpha_2 n (N_2 - n_2) + \beta_2' (N_2 - n_2) - \beta_2 n_2 p \qquad (7)$$

Figure 1.13

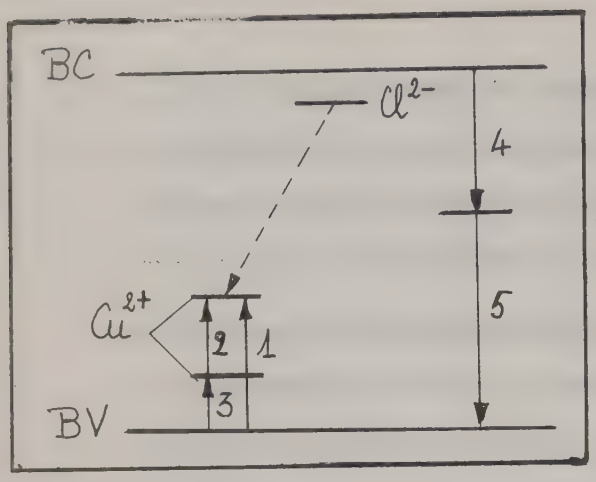
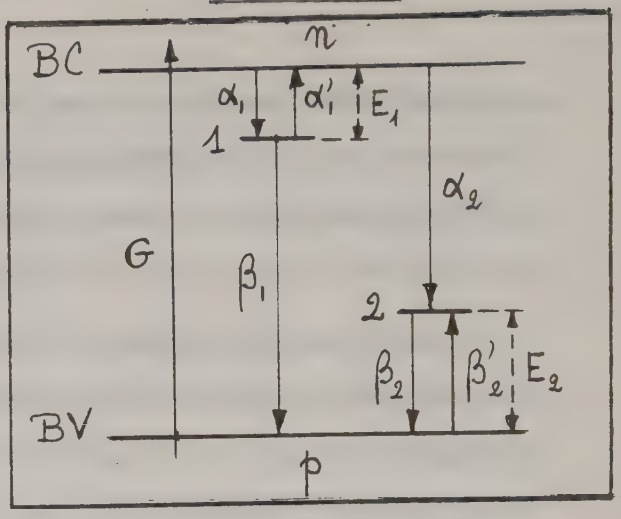


Figure 1.14



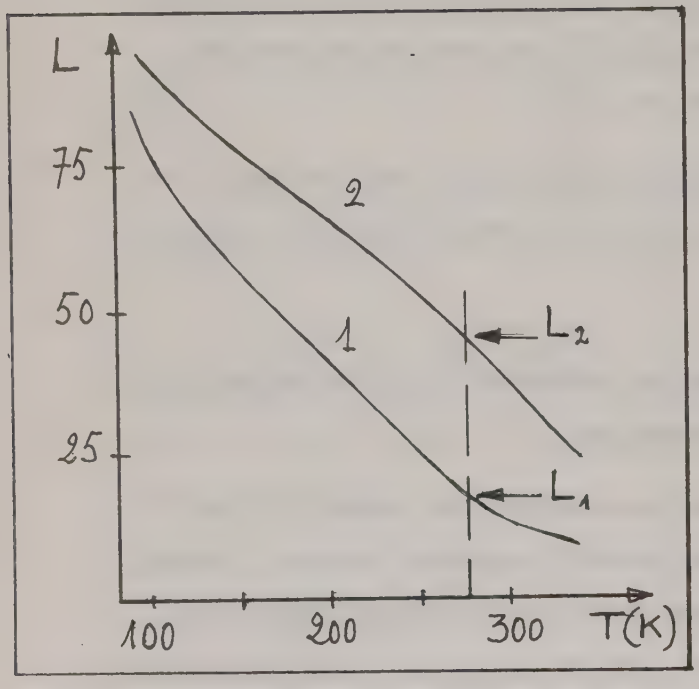


Figure 1.15

Variations de l'intensité d'émission de Mn^{2+} dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ en fonction de la température et sous excitation X :

(1) émission sans champ
(2) émission avec champ ($E = 10^4 V_{eff}/cm$, fréquence 50 Hz)

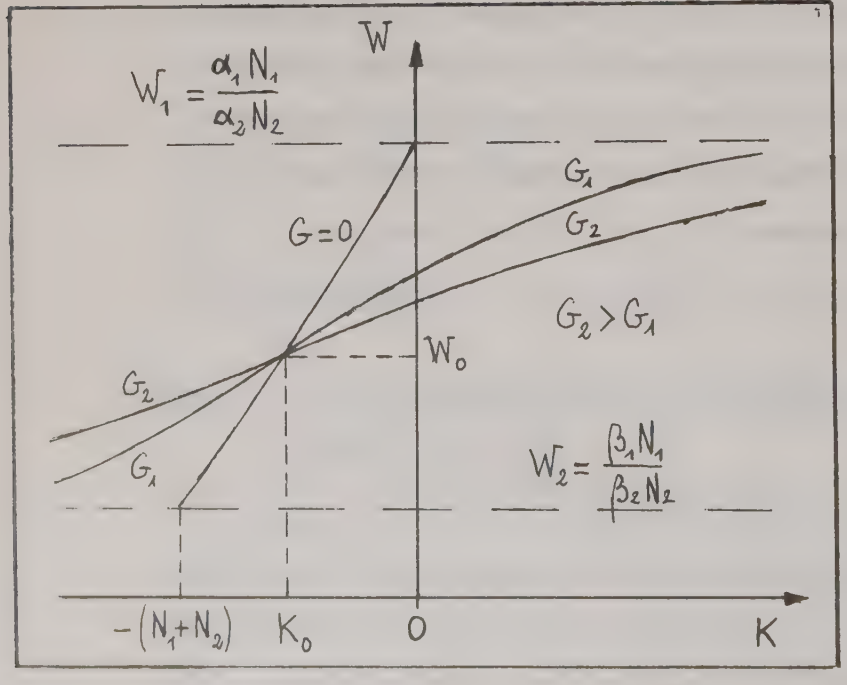


Figure 1.16

$$K_o = - \frac{\alpha_2 N_2}{\alpha_2 + \beta_2} \cdot \frac{\alpha_1 N_1}{\alpha_1 + \beta_1}$$

$$W_o = \frac{\alpha_1 \beta_1 N_1}{\alpha_2 \beta_2 N_2} \cdot \frac{\alpha_2 + \beta_2}{\alpha_1 + \beta_1}$$

Des équations ci-dessus on tire :

$$\frac{d}{dt}\left[p-(n+n_1+n_2)\right]=0 \qquad \text{d'où} \qquad p-(n+n_1+n_2)=K \tag{8}$$

La relation (8) exprime la conservation de la charge et K est une constante qui dépend de la position du niveau de Fermi à l'équilibre thermique.

A l'équilibre sous irradiation (équilibre dynamique) on a :

$$\frac{dn}{dt}=\frac{dp}{dt}=\frac{dn_1}{dt}=\frac{dn_2}{dt}=0$$

et le rendement quantique radiatif s'écrit

$$P=\frac{\beta_1 n_1 p}{G}=\frac{\beta_1 n_1 p}{\beta_1 n_1 p+\alpha_2 n(N_2-n_2)}=\frac{W}{1+W} \quad \text{avec} \quad W=\frac{\beta_1 n_1 p}{\alpha_2 n(N_2-n_2)} \tag{9}$$

On voit qu'une augmentation de W, sous l'influence du champ appliqué, conduit à une amplification de l'émission lumineuse.

a) Action directe du champ sur les centres de recombinaison

Dans les sulfures mixtes de zinc-cadmium, l'émission du manganèse est généralement beaucoup moins intense au voisinage de la température ambiante qu'à basse température, alors que le rapport des intensités d'émission avec et sans champ (L_2/L_1) est habituellement plus grand (voir la figure 1.15). Ceci peut s'interpréter dans le cadre du schéma de la figure 1.14 en supposant que $E_2 > E_1$:

-- l'extinction de l'émission Mn vers les hautes températures indique que les transitions thermiques niveau 1 $\rightarrow$ BC sont assez nombreuses pour que l'occupation des niveaux 1 par les électrons soit faible. Dans ce cas, et puisque E_2 est plus grand que E_1, l'effet du champ se traduit essentiellement par un accroissement du nombre des électrons de valence élevés sur les niveaux 2 : ce qui entraîne une diminution des recombinaisons non radiatives. L'augmentation corrélative des trous libres conduit ainsi à un nombre accru des transitions radiatives, d'où une amplification de l'émission du manganèse.

-- lorsque la température diminue, le nombre de niveaux 1 occupés par les électrons augmente. L'effet du champ électrique devient alors

progressivement aussi important pour la transition niveau 1 → BC que pour la transition BV→ niveau 2, d'où une diminution du renforcement.

L'effet du champ envisagé ci-dessus correspond à l'apport conjugué d'énergie électrique et thermique, ou à l'ionisation par choc des centres de recombinaison, ou bien encore à l'effet tunnel.

Mais ces divers processus ne peuvent se produire avec des faibles champs que si les niveaux sont assez proches des bandes permises. Ainsi, par exemple, dans les matériaux utilisés par Marti /75/ les niveaux atteints par le champ ne peuvent pas être distants de plus de 0,30 eV d'une bande ; or, dans ces matériaux les centres non radiatifs sont en général plus profonds. C'est une des raisons qui ont conduit cet auteur à rejeter le modèle précédent et à proposer le mécanisme exposé ci-dessous.

b) Effet d'une injection de trous sur la cinétique des recombinaisons

Dans ce modèle la conservation de la charge n'est pas respectée, K n'est donc plus constant : il varie dans le même sens que p (on considère que les sulfures étudiés sont de type n).

Examinons le cas où la température du matériau est suffisamment basse pour que les réexcitations thermiques (termes en α' et β') soient négligeables. Ce cas particulier permet en fait de décrire simplement le modèle.

On a alors d'après (6) et (7) :

$$n_1 = \frac{\alpha_1 N_1 n}{\alpha_1 n + \beta_1 p} \qquad \text{et} \qquad n_2 = \frac{\alpha_2 N_2 n}{\alpha_2 n + \beta_2 p} \tag{10}$$

$$\text{d'où} \qquad W = \frac{\beta_1 n_1 p}{\alpha_2 n (N_2 - n_2)} = \frac{\alpha_1 \beta_1 N_1}{\alpha_2 \beta_2 N_2} \cdot \frac{\alpha_2 + \beta_2 p/n}{\alpha_1 + \beta_1 p/n}$$

W est une fonction croissante ou décroissante de p/n selon que $\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1$ est > 0 ou < 0.

Dans le schéma d'énergie considéré on a normalement

$\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1 > 0$ (par ex. $\alpha_1 = 10^{-6}$ cm^3. s^{-1}, $\alpha_2 = 10^{-11}$ cm^3. s^{-1}, $\beta_1 = 10^{-12}$ cm^3. s^{-1}, $\beta_2 = 10^{-6}$ cm^3. s^{-1}).

Si donc certaines régions du sulfure sont plus riches que d'autres en trous (libres ou liés) et que, par un moyen quelconque, ces porteurs migrent vers les régions les moins riches, on obtiendra dans ces dernières une augmentation du rapport p/n , d'où celle de W et une amplification de l'émission Mn.

D'après Marti /75/ les trous créés par le rayonnement primaire seraient piégés dans des régions de barrière, puis dépiégés par le champ (ionisation par chocs) ; ils rediffuseraient alors dans tout le matériau, thermiquement à température moyenne, électriquement à basse température.

En exprimant n, p, n_1, n_2 en fonction de W et en injectant les expressions trouvées dans (8), on obtient l'équation algébrique en W suivante :

$$\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 (1+W)(\alpha_1 N_1 - \alpha_2 N_2 W)(\beta_2 N_2 W - \beta_1 N_1)\left[KW(\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) + (\beta_1 + \beta_2 W)(\alpha_1 N_1 - \alpha_2 N_2 W)\right] = GW^2 (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1)^2 \left[\alpha_2 \beta_2 N_2 W(\alpha_1 + \beta_1) - \alpha_1 \beta_1 N_1 (\alpha_2 + \beta_2)\right] \quad (12)$$

L'équation (12) donne les variations de W en fonction de K. Celles-ci sont représentées sur la figure 1.16 pour différentes valeurs du paramètre G. L'examen du réseau de courbes montre entre autres que :

– W est fonction croissante de K, d'où l'existence d'un renforcement par injection de trous ;

– à K constant (absence de champ appliqué), W est une fonction croissante ou décroissante de G suivant que $K < K_o$ ou $K > K_o$. Dans le premier cas la variation de la luminance L(G) (= $PG = \frac{WG}{1+W}$) est supralinéaire, dans le second cas elle est sublinéaire. De plus, l'effet de renforcement augmente avec G si $K > K_o$, alors qu'il diminue (quand G croît) si $K < K_o$.

1.3.3.2 - Exemple de modèle basé sur une diminution des désexcitations non radiatives du manganèse

Selon Kroger /78/, un centre luminogène excité peut revenir à son état fondamental sans émettre de photon, l'énergie correspondant à la désexcitation du centre étant communiquée à un électron de conduction. Cet effet Auger serait d'autant plus probable que la densité d'ionisation due au rayonnement excitateur serait grande ($> 10^{15}$ électrons. cm^{-3}).

Ainsi, par exemple, dans un ZnS/Mn irradié par les rayons α du ^{210}Po (E_α = 5,3 MeV), la densité d'ionisation le long de la trajectoire d'un α est de l'ordre de 10^{18} électrons. cm^{-3} /79/. On doit donc s'attendre, suivant Kroger, à ce que des ions Mn^{2+}, qui se situent dans le canal d'excitation, se désexcitent non radiativement en interagissant avec des électrons libres. Dans ce cas, l'application d'un champ électrique, qui provoquerait un déplacement d'électrons hors du canal d'excitation en un temps inférieur à la durée de vie de l'état excité de Mn^{2+}, devrait conduire à une diminution de la probabilité d'interaction et, par conséquent, à un renforcement de l'émission Mn. Ce mécanisme a été proposé par Henck /69/ pour rendre compte de l'augmentation de l'intensité maximale des scintillations α dans des (Zn, Cd) S/Mn soumis à un champ électro-renforcateur.

Rappelons qu'un rayonnement infrarouge, comme le champ électrique, peut entrainer une augmentation de l'amplitude maximale des scintillations α dans (Zn, Cd) S/Mn /80/. Or, ce type de renforcement peut aussi être expliqué en admettant que les ions Mn^{2+} interagissent avec les électrons de conduction et que l'infrarouge augmente la densité de trous libres dans le canal d'excitation. Dans ces conditions, en effet, il peut se produire une modification des cinétiques de recombinaisons électron-trou et une diminution corrélative de la densité d'électrons libres, d'où une diminution de la probabilité d'interaction Auger.

Récemment, Gordon et Allen /81/ ont trouvé que le nombre de transitions non radiatives dans ZnS/Mn varie linéairement avec la densité d'électrons libres, lorsqu'on fait varier celle-ci par ionisation

thermique des donneurs peu profonds. Prenant appui sur ce résultat, Gumlich /82/ note que toutes les observations expérimentales relatives à l'électrorenforcement peuvent s'expliquer en admettant qu'un effet Auger provoque une extinction de l'émission Mn dans ZnS, à chaque fois que des électrons libres sont présents au voisinage de cette impureté, le champ électrorenforcateur contrôlant la densité d'électrons et donc les processus Auger.

CHAPITRE II

Ce chapitre est consacré à l'étude du rendement lumineux des (Zn, Cd)S/Mn excités par les rayons X et, plus spécialement, du renforcement de l'émission Mn par un rayonnement secondaire de faible énergie ($h\nu < 1,90$ eV).

Après un bref rappel des processus d'excitation X et des caractéristiques générales du rendement lumineux (partie 2.1), nous décrivons les principaux effets du rayonnement secondaire : effets de renforcement et de mémoire, effet d'extinction (partie 2.2, par. 2.2.3).

Les résultats expérimentaux relatifs au renforcement et à l'effet de mémoire, sont présentés et discutés dans le reste du chapitre (partie 2.2, par. 2.2.4). Deux modèles basés sur la création de trous libres par le rayonnement secondaire sont envisagés.

2.1 - EXCITATION DE LA LUMINESCENCE DES (Zn, Cd)S PAR LES RAYONS X

2.1.1 - PROCESSUS FONDAMENTAUX

2.1.1.1 - Absorption et pénétration du rayonnement incident

Les sulfures étudiés dans nos expériences étaient irradiés par des photons X de $h\nu$ compris entre 15 keV et 50 keV. Dans ce domaine d'énergie, l'absorption du rayonnement électromagnétique est due essentiellement à l'effet photoélectrique : chaque atome, qui absorbe un photon X, émet un électron en créant un trou dans une de ses couches profondes (K ou L). Ce photoélectron est éjecté dans le réseau cristallin avec une énergie cinétique égale à $h\nu - E_i$; E_i représentant l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état initial, où est créé le trou, au bas de la bande de conduction.

Ainsi, l'intensité d'un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques (15 keV < $h\nu$ < 50 keV), qui traverse une épaisseur (en g/cm^2) de sulfure, subit une atténuation telle que le nombre de photons émergents est :

$$N(\omega) = N_o \exp(-\mu\omega) \qquad (1)$$

où N_o est le nombre initial de photons et μ le coefficient d'atténuation massique (en cm^2/g) pour l'effet photoélectrique.

La figure 2.1 représente les variations de μ , en fonction du quantum $h\nu$ dans le cas de ZnS (courbe 1) et de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ (courbe 2).*

* Les valeurs des coefficients d'atténuation massique ont été calculées à l'aide de l'équation $\mu = \sum x_i \mu_i$ où x_i et μ_i représentent respectivement la proportion en poids et le coefficient d'atténuation de chacun des éléments constituant les sulfures (les valeurs de μ_i sont tirées des tables de Storm et Israël /83/).

On y voit deux discontinuités de μ qui correspondent aux énergies d'absorption critique des couches K du zinc et du cadmium.

Un calcul simple montre que le parcours moyen $\bar{x}$ d'un photon dans un matériau de masse volumique ρ ($x = \omega/\rho$) est égal à $1/\mu\rho$. D'après (1) ce parcours correspond à une atténuation de 1/e du faisceau incident. Pour des photons de 30 keV, par exemple, $\bar{x}$ est égal à 304 μ dans ZnS ($\rho \simeq 4,10$ g/cm^3) et à 118 μ dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ ($\rho \simeq 4,45$ g/cm^3).

2.1.1.2 - Conversion de l'énergie des rayons X absorbés en énergie lumineuse

L'énergie des photoélectrons et des trous qui apparaissent lors de l'absorption du rayonnement incident, est dissipée selon des processus complexes /84,85/ qu'on peut décrire, en simplifiant, de la manière suivante :

a) Les photoélectrons perdent la plus grande partie de leur énergie en ionisant des atomes du matériau. Ils laissent ainsi sur leur passage une trainée d'électrons secondaires rapides et des trous excités dans les couches internes des ions.

b) Par ailleurs, la désexcitation des trous primaires donne lieu à la création d'électrons Auger ou à l'émission de rayons X caractéristiques.** Ces derniers peuvent être absorbés à leur tour, provoquant alors l'apparition d'une nouvelle génération de photoélectrons et de trous.

c) Les processus a) et b) continuent avec les électrons et les trous secondaires. Il se produit ainsi une multiplication en chaîne de ces porteurs de charge, et une diminution corrélative de leur énergie moyenne.

** Les rendements de fluorescence X des éléments constituant (Zn, Cd)S sont inférieurs à 0,10 pour toutes les couches, exceptées les couches K de Zn et de Cd pour lesquelles ils sont respectivement égaux à 0,50 et 0,80 environ /86,87/.

Les porteurs chauds, qui n'ont pas assez d'énergie pour produire des électrons et des trous supplémentaires, se thermalisent par émission de phonons. Eventuellement, ils sont susceptibles d'exciter certaines impuretés (ou certains défauts).

d) Finalement, les principaux états d'excitation auxquels peuvent aboutir les processus ci-dessus sont :

- les paires électron-trou thermalisées
- les excitons
- les paires accepteur ionisé (Cu^{2+}, centre A, ...) - électron de conduction.
- les impuretés excitées mais non ionisées (Mn^{2+}, terres rares, ...).

Nous avons vu au chapitre 1 (partie 1.2) comment, dans des (Zn, Cd)S différemment activés, ces états finals d'excitation peuvent délivrer de l'énergie lumineuse.

2.1.2 - RENDEMENT LUMINESCENT SOUS EXCITATION X

Le rendement d'un échantillon de luminophore, qui ne donne qu'une seule bande d'émission, est défini par le rapport de la puissance lumineuse émise à la puissance X incidente. En pratique on peut l'exprimer par

$$\eta = \eta_a \eta_c \eta_t$$

où η_a est la fraction d'énergie incidente absorbée, η_c le rendement avec lequel l'énergie X absorbée est convertie en énergie lumineuse et η_t un facteur de transmission de l'énergie lumineuse à travers l'échantillon.

Dans le cas d'un luminophore présentant plusieurs bandes d'émission on est amené à définir, de la même façon que ci-dessus, un rendement pour chaque émission comme si elle était la seule. On a alors plusieurs rendements "partiels" qui diffèrent entre eux par η_c et η_t (rendement de conversion et facteur de transmission correspondant à l'émission considérée) mais non par η_a.

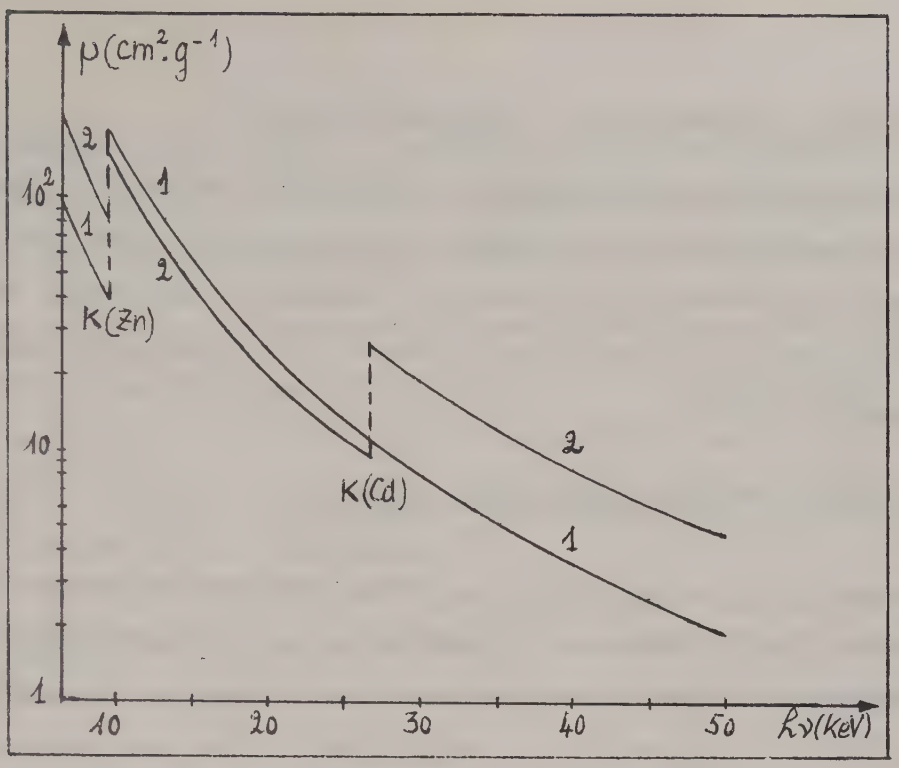


Figure 2.1

Variations (théoriques) du coefficient d'atténuation massique μ pour l'effet photoélectrique dans : (1) ZnS ; (2) $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$.

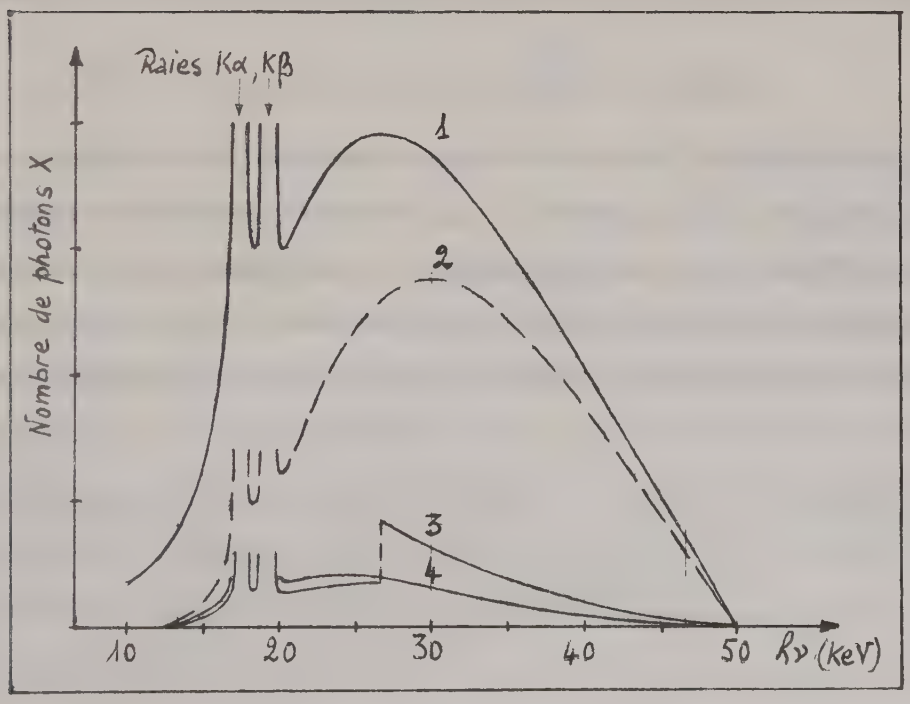


Figure 2.2

Courbe 1 : spectre d'émission X du molybdène bombardé par des électrons de 50 keV ; Courbe 2 : composition spectrale du faisceau X arrivant sur l'échantillon ; Courbes 3 et 4 : nombre de photons X absorbés dans un échantillon de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ (courbe 3) et de ZnS (courbe 4) (épaisseur de l'échantillon : 14 mg/cm²).

2.1.2.1. - Fraction η_a d'énergie absorbée

Elle dépend essentiellement du coefficient d'atténuation massique $\mu(h\nu)$ du matériau et de l'épaisseur de l'échantillon. Notons toutefois qu'une partie de l'énergie des rayons X absorbés initialement est perdue par l'échantillon, du fait que des électrons et des photons X secondaires s'échappent de celui-ci.

2.1.2.2. - Rendement de conversion η_c

a) Supposons que la luminescence ne donne lieu qu'à une bande d'émission

Dans ce cas le rendement η_c est défini par le rapport de la puissance lumineuse produite dans le luminophore à la puissance X absorbée par celui-ci.

Comme en cathodoluminescence, les états finals d'excitation sont créés par collisions avec les porteurs secondaires. Désignons par E_x l'énergie moyenne nécessaire pour produire un de ces états par collision. Chacun d'eux délivre l'énergie lumineuse moyenne E_m lorsque la désexcitation est radiative. Le rendement de conversion (supposé invariable d'un point à un autre du matériau) peut alors s'écrire formellement :

$$\eta_c = P \frac{E_m}{E_x} \qquad (2)$$

où P est le nombre de photons émis par état final d'excitation. A l'équilibre, le nombre de désexcitations par seconde est égal au nombre d'états produits dans le même temps ; P représente alors la probabilité qu'une désexcitation soit radiative (on peut noter l'analogie avec le rendement quantique radiatif de la photoluminescence excitée bande à bande).

L'expérience montre que, dans les sulfures, E_x est généralement compris entre $2E_g$ et $3E_g$ (E_g étant la valeur du gap) /85 , 88/. La loi de conservation de la quantité de mouvement, et le fait que les porteurs secondaires dissipent une fraction de leur énergie en phonons, expliquent en partie pourquoi E_x est supérieur à $2E_g$.

Précisons que diverses études (voir réf. dans /89/) ont montré que

le rendement de conversion d'un matériau donné est à peu près indépendant du quantum ($h\nu$) des rayons X incidents (du moins tant que l'absorption X est due principalement aux interactions photoélectriques).

Les valeurs de η_c rencontrées dans la littérature /85, 88, 89/ sont assez dispersées : avec des ZnS activés par Cu ou Ag elles sont, au mieux, de l'ordre de 0,20 à 0,25 ; avec ZnS/Mn elles ne dépassent pas 0,05 ; dans le cas de (Zn, Cd)S le rendement de conversion diminue quand la proportion de Cd augmente.

b) Lorsque la luminescence présente plusieurs bandes d'émission, on peut définir un rendement de conversion pour chacune d'elles. Celui-ci peut être exprimé par (2), mais alors E_m représente l'énergie lumineuse moyenne correspondant à l'émission considérée et, à l'équilibre, P est la probabilité

- qu'une désexcitation soit radiative,
- et qu'elle s'effectue par l'intermédiaire du centre responsable de l'émission.

La valeur de E_x est la même quelle que soit la bande d'émission.

2.1.2.3 - Transmission de l'énergie lumineuse

Les sulfures de zinc-cadmium peuvent avoir de nombreux défauts (dislocations, surfaces internes, ...) ; en outre, ils contiennent toujours diverses impuretés, non intentionnellement introduites dans le réseau, dont les concentrations sont parfois égales à plusieurs dizaines de p p m. Il en résulte une distribution plus ou moins continue de niveaux dans toute la bande interdite ; or dans certaines conditions (transitions permises, recouvrement des spectres d'absorption et d'émission), l'existence de tels niveaux peut entrainer une réabsorption de la lumière émise par les centres luminogènes.

2.2 - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ACTION D'UN RAYONNEMENT DE GRANDE LONGUEUR D'ONDE ($\lambda \simeq 0,60\mu$) SUR LA LUMINESCENCE DES $(Zn_xCd_{1-x})S/Mn$ EXCITEE PAR LES RAYONS X

2.2.1 - CONSIDERATIONS PRELIMINAIRES

D'après ce que nous avons vu au chapitre 1 (partie 1.3), un rayonnement infrarouge, ou un champ électrique, appliqué à certains luminophores, peut modifier le nombre de recombinaisons radiatives en laissant inchangé le nombre total de recombinaisons.

Mais de tels rayonnements peuvent aussi modifier la transmission de la lumière émise, en agissant sur les impuretés (ou sur les défauts) qui sont éventuellement responsables du phénomène de réabsorption (voir par. 2.1.2.3).

Il en résulte, dans l'un et l'autre cas, une modification du rendement luminescent. Cette dernière se manifeste soit par une augmentation de l'émission (effet de renforcement et effet de mémoire), soit par une diminution de celle-ci (effet d'extinction).

Pour analyser et mesurer ces effets, un monochromateur partage le spectre d'émission en petits domaines de centre E (énergie) et de largeur dE (constante quelle que soit E). Un photomultiplicateur adéquat, placé à la sortie du monochromateur, fournit alors un signal proportionnel au flux lumineux émergeant qu'il reçoit, c'est-à-dire à la luminance énergétique spectrale du matériau. En désignant l'amplitude de ce signal par $L(E)$ ou $L_o(E)$ selon que le sulfure est soumis ou non au rayonnement secondaire, on peut définir un coefficient spectral de renforcement (ou d'extinction) par

$$\rho(E) = \frac{L(E)}{L_o(E)} \qquad (3)$$

auquel correspond une variation de la luminance proportionnelle à

$$\Delta L = \pm\, L(E) - L_o(E) = \pm\, \rho(E) - 1\, L_o(E) \qquad (4)$$

La détermination de $\rho(E)$ le long d'une bande d'émission permet de calculer le coefficient moyen

$$\bar{\rho} = \frac{L}{L_o} = \frac{\int L(E)\, dE}{\int L_o(E) dE} = \frac{\int \rho(E)\, L_o(E)\, dE}{\int L_o(E)\, dE} \qquad (5)$$

et d'avoir ainsi une mesure du renforcement (ou de l'extinction) globale de cette bande. Mais pour que celle-ci soit correcte il faut évidemment que la bande considérée soit suffisamment séparée des autres existant éventuellement dans le spectre.

Au coefficient $\bar{\rho}$ correspond une variation de la somme de lumière émise proportionnelle à

$$\Delta L = \int \delta L\, dE = \pm (\bar{\rho} - 1) \int L_o(E)\, dE \qquad (6)$$

Remarques

- Lorsque le renforcement (ou l'extinction) n'est dû qu'à une modification de la probabilité de désexcitation radiative P (voir par. 2.1.2.2. a et b) on peut écrire, compte tenu de (2),

$$\bar{\rho} = \frac{L}{L_o} = \frac{\eta' c}{\eta c} = \frac{P'}{P} \cdot \frac{E'_m}{E_m} \qquad (7)$$

où P' et E'_m représentent respectivement la probabilité de désexcitation radiative et l'énergie moyenne des photons émis en présence du rayonnement secondaire. Si $E'_m \simeq E_m$ on a

$$\bar{\rho} = \frac{P'}{P} \qquad (8)$$

- Par contre, si la transmission de la lumière émise est aussi modifiée alors $\bar{\rho}$ dépend non seulement de P'/P (et du changement du coefficient d'absorption lumineuse), mais encore des dimensions de l'échantillon et de la direction dans laquelle la lumière émerge de celui-ci (voir l'exemple traité dans l'appendice B).

2.2.2. - MONTAGE EXPERIMENTAL ET APPAREILLAGE

Le montage utilisé est représenté sur la figure 2.3. Il comprenait :

PARTIE A

- un cryostat à température variable (de -196°C à 100°C), avec fenêtres en SiO_2, qui contenait l'échantillon étudié ;
- un générateur de rayons X CGR à alimentation autoredressée (type Thêta 50), muni d'une anticathode en molybdène.

La tension d'alimentation du tube X (de fréquence 50 Hz) peut varier en amplitude de 15 kV à 50 kV, et l'intensité cathodique moyenne de 0,2 mA à 10 mA.

La courbe 1 de la figure 2.2 montre le spectre d'émission X du molybdène bombardé par des électrons de 50 keV. La courbe 2 donne la composition spectrale du faisceau X arrivant sur l'échantillon (après traversée de la fenêtre de sortie en beryllium du tube et de la fenêtre d'entrée en SiO_2 du cryostat). A titre indicatif, nous avons représenté les spectres d'absorption X calculés de deux échantillons de 14 mg/cm^2 : l'un de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ (courbe 3), l'autre de ZnS (courbe 4).

PARTIE B

- une lampe de 500 W à ruban de tungstène, avec alimentation continue réglable, qui servait de source de rayonnement de grandes longueurs d'onde ($\lambda > 0,55\,\mu$)
- un monochromateur à prisme (Zeiss, SPM 1) qui permettait d'envoyer sur le matériau le rayonnement "monochromatique" désiré.

Pour certaines mesures, le monochromateur était remplacé par des filtres interférentiels (Balzers ou Schott) ou par des filtres colorés (Schott).

Un radiophotomètre (40 X optometer U. D. T.) ou une thermopile (Kipp et Zonen) permettait de mesurer la puissance lumineuse reçue par l'échantillon (les variations de puissance étaient obtenues soit en agissant sur la tension d'alimentation de la lampe à incandescence, soit à l'aide de filtres atténuateurs Schott).

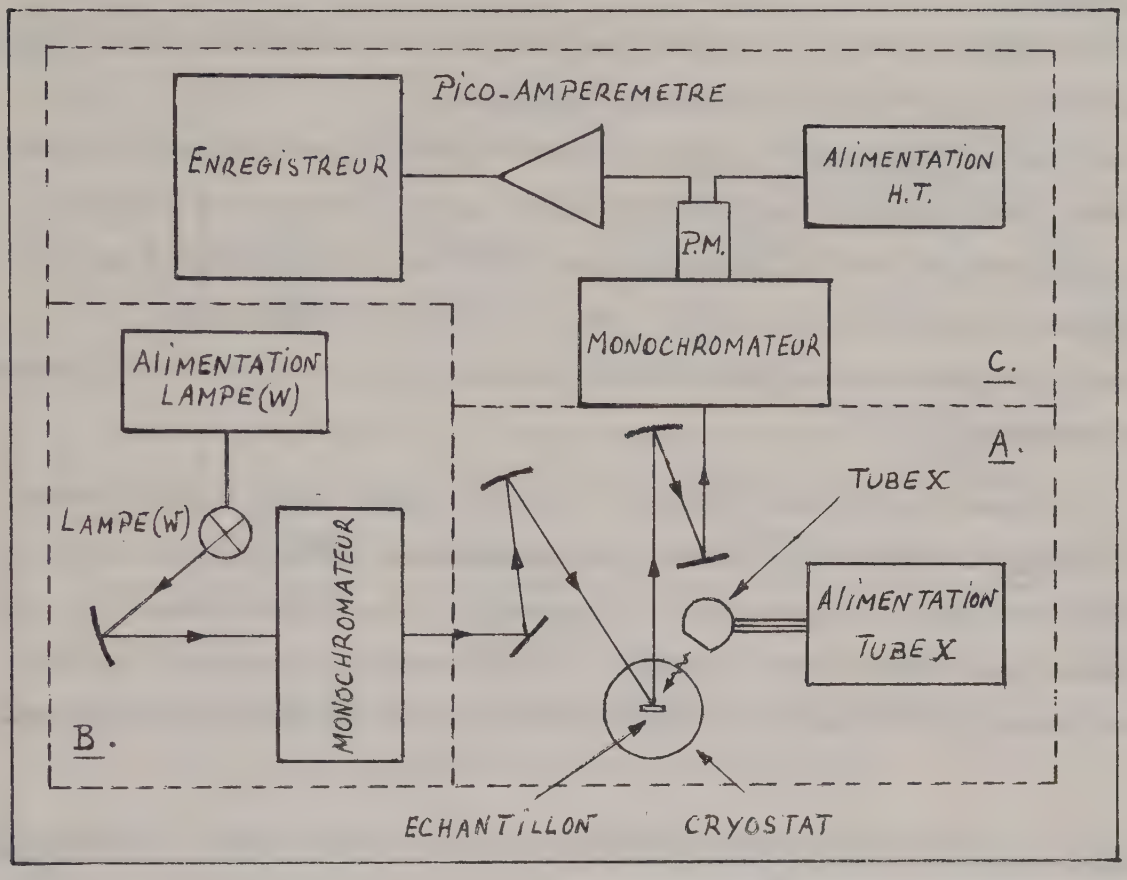


Figure 2.3

Dispositif expérimental

PARTIE C

- un monochromateur à prisme (Zeiss SPM 2) permettant de faire l'analyse spectrale de la lumière émise par le sulfure ;
- un photomultiplicateur EMI (type 9558 B) muni d'une photocathode dont l'efficacité quantique varie de 20% à 2% environ entre 0,40 et 0,80 μ ;
- un picoampèremètre Lemouzy (type PA 15) qui permettait, éventuellement, d'amplifier le courant anodique du photomultiplicateur ;
- un enregistreur graphique Sefram branché à la sortie de l'amplificateur de courant.

L'ensemble monochromateur + photomultiplicateur était étalonné en énergie à l'aide d'un diffuseur en magnésie et d'une lampe à ruban de tungstène dont le rayonnement correspondait à une température de couleur bien déterminée (2 590 K). Cet étalonnage permettait d'obtenir des spectres d'émission corrigés de la réponse spectrale de l'ensemble.

2.2.3. - CINETIQUES DES EFFETS DU RAYONNEMENT SECONDAIRE SUR LA LUMINESCENCE.

2.2.3.1 - Emission du manganèse

Considérons un $(Zn_x, Cd_{1-x})S/Mn$ à renforcement dans lequel la proportion de Cd est élevée ($x = 0,50$ par exemple). Lorsqu'on le soumet à un flux de photons X, la stabilisation de l'émission due au manganèse peut demander plusieurs dizaines de secondes, voire même plusieurs minutes : plus forte au début de l'irradiation, la luminance décroît constamment à partir d'une valeur maximale L_f jusqu'à une valeur stationnaire L_o. Ce phénomène, appelé effet de fatigue apparaît dans l'enregistrement graphique montré sur la figure 2.4 (courbe ABC).

La luminance stationnaire (L_o) une fois atteinte, exposons le sulfure à un rayonnement infrarouge (ir) de longueur d'onde égale, par exemple, à 0,80 μ. On observe alors une augmentation plus ou moins rapide de la luminance, laquelle se stabilise à une nouvelle valeur L_1 ($> L_o$) (voir courbe CDE, figure 2.4). Cet effet de renforcement permanent est mesuré par le rapport $\rho = L_1/L_o$.

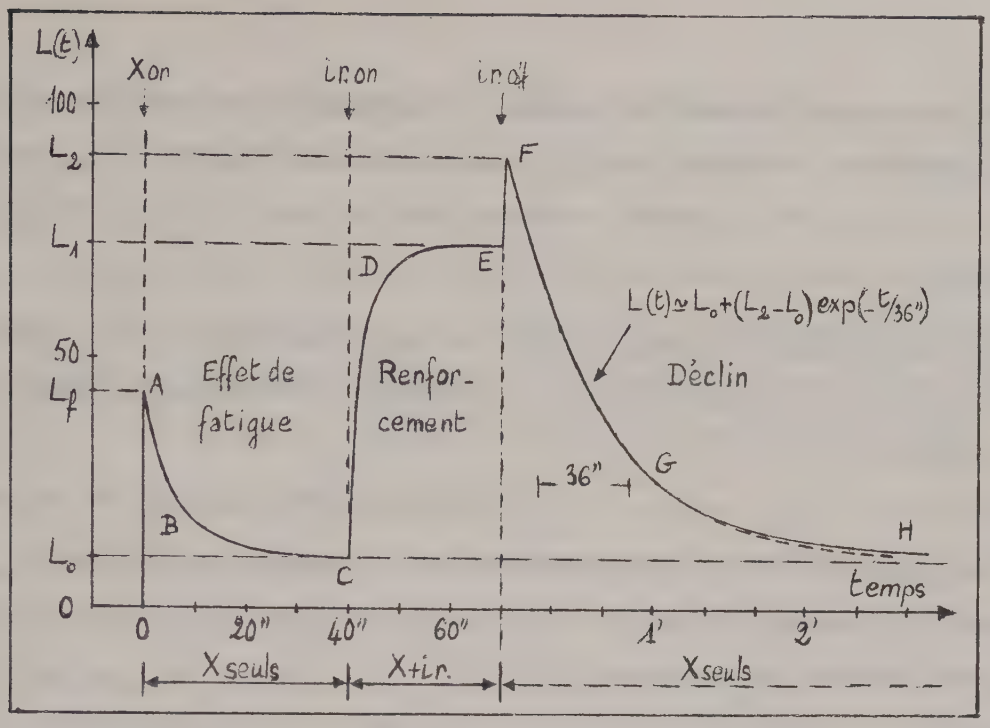


Figure 2.4

Cinétiques de l'effet de fatigue et du renforcement dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (produit G 510) à 300 K.

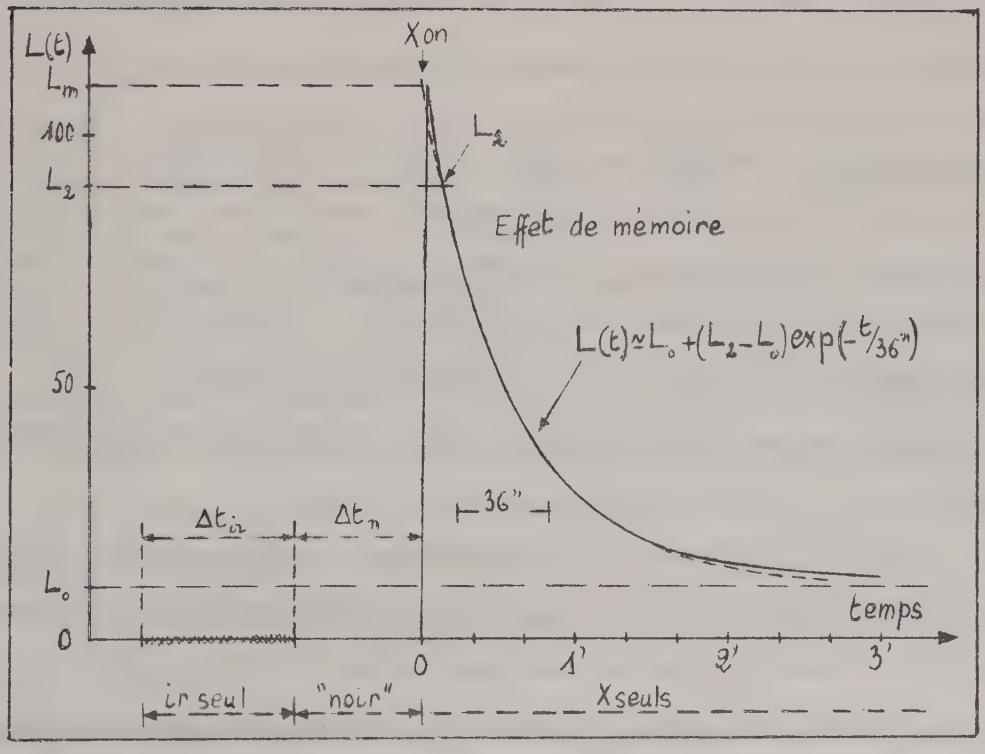


Figure 2.5

Cinétique de l'effet de mémoire dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (produit G 510) à 300 K.

A la suppression de l'infrarouge la luminance augmente brusquement jusqu'à une valeur L_2 ($\geq L_1$), puis elle décroît jusqu'à L_o en un temps de l'ordre de plusieurs minutes (voir la courbe EFGH sur la figure 2.4).

Ce lent déclin du renforcement est une caractéristique des sulfures à effet de mémoire. Un tel effet peut être obtenu de la façon suivante (voir la figure 2.5) :
- la luminance étant revenue à L_o, on supprime le faisceau X. Le sulfure est alors soumis à l'infrarouge seul (0,80 μ) pendant un temps Δt_{ir} ;
- on le laisse ensuite "dans le noir" durant un temps Δt_n qui peut être de plusieurs dizaines d'heures ;
- au bout de ce temps le matériau est exposé à nouveau au faisceau X seul. La luminance croît alors brutalement jusqu'à une valeur maximale L_m, puis elle décroît lentement vers L_o.

Avec un échantillon donné et dans les mêmes conditions expérimentales, le renforcement et l'effet de mémoire ont le même déclin ; celui-ci peut être décrit approximativement par une somme d'exponentielles :

$$L(t) = L_o + \sum_i L_i \exp(-t/\tau_i) \qquad (9)$$

Il est parfois possible de remplacer cette somme par une seule exponentielle. C'est le cas dans l'exemple montré sur les figures 2.4 et 2.5 : la courbe hachurée, qui représente $L_o + (L_2 - L_o) \exp(-t/36'')$, est pratiquement confondue avec les courbes de déclin sur un intervalle de temps supérieur à deux fois la constante de temps τ ($\simeq 36''$).

Dans ce qui suit, l'effet de mémoire est mesuré par le quotient $r = L_m/L_o$.

Le déclin de l'effet de fatigue est à peu près exponentiel, mais les constantes de temps sont plus courtes que dans l'effet de mémoire (on trouve $\tau \simeq 7''$ dans le cas présenté sur lafigure 2.4).

Nous n'avons considéré jusqu'ici que le cas des sulfures mixtes contenant une quantité assez élevée de cadmium. Dans le cas contraire où cette quantité est faible, les effets décrits ci-dessus deviennent généralement moins intenses.

La figure 2.6 montre l'effet de renforcement tel que nous l'observions le plus souvent avec des sulfures où le pourcentage de cadmium ne dépassait pas 10%. On remarquait :
- que le maximum du renforcement était atteint en quelques secondes,
- et que, dès la suppression de l'infrarouge, la luminance diminuait rapidement (en un temps de l'ordre de la seconde) jusqu'à une valeur L'_1 ($> L_o$) ; elle déclinait ensuite beaucoup plus lentement vers L_o, comme avec des sulfures à forte quantité de Cd.

Cette composante lente du déclin est liée à l'existence d'un effet de mémoire. En effet, la valeur maximale de la luminance dans cet effet était toujours du même ordre de grandeur que L'_1 et les temps de déclin étaient comparables.

Enfin, l'effet de fatigue était le plus souvent très faible, voire inobservable.

2.2.3.2. - Emission self-activée

Cette émission apparaissait dans nos sulfures lorsque la concentration de manganèse (C_{Mn}) était inférieure à 10^{-3} g de Mn/g de sulfure.

Son évolution dans le temps, sous excitation X ou UV, avec et sans infrarouge, est analogue à celle, bien connue, de l'émission verte du cuivre dans ZnS. Nous nous contenterons ici d'en rappeler quelques caractéristiques à l'aide de la figure 2.7 :
- lorsque le sulfure est exposé aux rayons X (instant t_1), la luminance croît jusqu'à une valeur stationnaire L_o ;
- l'émission étant parvenue à son niveau stable (L_o), on soumet le matériau à un rayonnement infrarouge, de 0,80 μ par exemple (instant t_2). La luminance diminue alors jusqu'à une valeur L_1 : c'est l'effet d'extinction (mesuré par le rapport $\rho = L_1/L_o$)
- à la coupure de l'infrarouge (instant t_3), l'émission retourne à son niveau initial (L_o) ;
- si on supprime l'excitation X (instant t_4), on peut observer une phosphorescence. Celle-ci est d'autant plus importante que le temps de

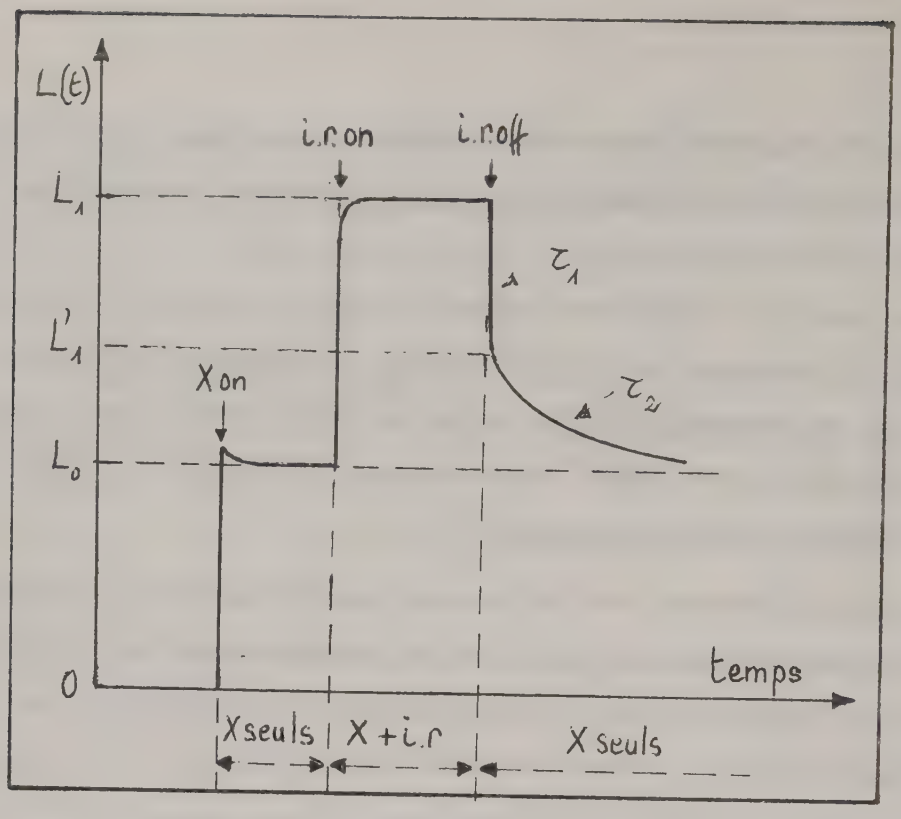


Figure 2.6

Cinétique du renforcement dans ZnS/Mn (cas d'un déclin à deux composantes : $\tau_1 \simeq 1''$ et $\tau_2 \gtrsim 1'$)

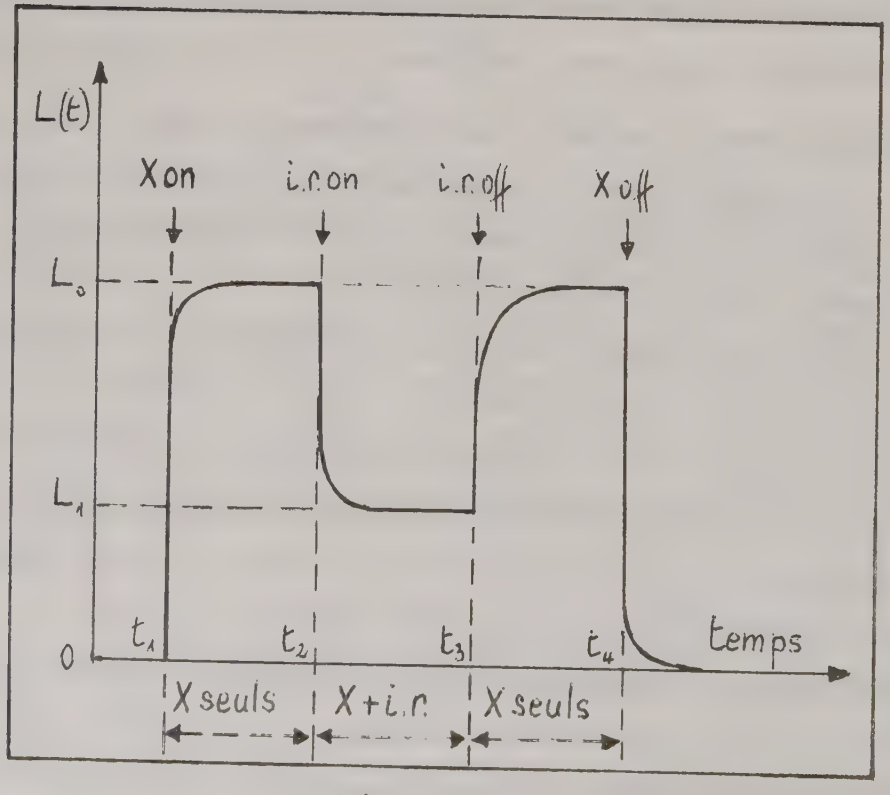


Figure 2.7

Cinétique de l'extinction dans ZnS self-activé.

montée (build up) de la luminescence, entre les instants t_1 et t_2, est plus grand.

D'après ce qu'on sait sur le mécanisme de l'émission SA (voir par. 1.2.1.2) et selon des résultats anciens obtenus par Kallmann et al. /90, 91/, on peut interpréter le "build up" de la luminescence de la façon suivante : au début de l'irradiation une partie des électrons excités est piégée, une autre est capturée par les donneurs (Cl^- par exemple) qui interviennent dans le processus d'émission. Au fur et à mesure que le nombre de piéges vides diminue, les électrons qui se fixent sur les Cl^- deviennent plus nombreux, d'où une augmentation concomitante des transitions radiatives entre des ions Cl^{2-} et les centres A. L'émission se stabilise lorsque la population des piéges correspond à une distribution d'équilibre.

D'autre part, on peut raisonnablement penser que le mécanisme de l'extinction de l'émission SA est semblable à celui de l'extinction de la luminescence verte de Cu dans ZnS : l'infrarouge, en amenant des électrons de valence vers les centres A, transformerait ceux-ci en centres SA (voir par. 1.2.1.2.) d'où l'effet d'extinction observé. La diminution de l'intensité des signaux RPE (dus aux centres A) lorsque ZnS/Cl est soumis à des rayonnements de 0,90 u et 1,30 u /33/ corrobore ce modèle.

2.2.4 - ETUDE DU RENFORCEMENT

Ce phénomène a été étudié essentiellement avec des ZnS et des $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ contenant entre 350 et 5 000 p p m de manganèse. Ces matériaux présentaient en outre de faibles quantités d'autres impuretés dont Cu (1 à 10 p p m), Fe (10 à 25 p p m), Ni (≤ 5 p p m).

Le choix de ces sulfures a été dicté par la nécessité d'avoir :
- des émissions suffisamment intenses pour pouvoir analyser les modifications spectrales provoquées par le rayonnement secondaire. Ceci n'était possible qu'avec des sulfures ne contenant pas plus de 60% de Cd ;
- la bande d'émission Mn bien séparée de la bande d'émission SA. Or ceci n'est

obtenu qu'avec des sulfures dans lesquels le pourcentage de Cd n'excède pas 10% (voir par. 1.2.1.3) ;

- des renforcements suffisamment importants pour qu'on puisse étudier l'influence de certains paramètres (température, intensités des rayonnements etc...). Cette condition était réalisée avec des sulfures à forte proportion de Cd, d'où le choix de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ qui, en outre, contenaient assez de manganèse pour que l'émission SA soit négligeable.

2.2.4.1 - Modifications des spectres d'émission

a) Cas d'un ZnS/Mn ($C_{Mn} \simeq 400$ p p m) :

Les spectres d'émission de ce sulfure sont constitués par la bande SA et la bande du manganèse. La première est éteinte par un rayonnement infrarouge (i. r.) très proche et la seconde est renforcée. La figure 2.9 montre les modifications spectrales qu'entraîne un tel rayonnement ($\lambda = 0{,}80\,\mu$) à 80 K ; on peut remarquer que la bande Mn renforcée s'est déplacée vers les faibles énergies et légèrement élargie. Ceci peut être dû :

- à un centre Mn particulier (Mn^{2+} interstitiel, complexe Mn^{2+} - défaut) dont l'émission, décalée vers le rouge, serait plus renforcée que celle produite par Mn^{2+} substitutionnel ;
- ou à un renforcement de l'émission rouge du fer /67/ (le sulfure considéré contenant environ 10 ppm de fer)

La figure 2.10 montre d'une part les spectres obtenus à 300, 200 et 80 K sous excitation X seule et, d'autre part, les variations du coefficient de renforcement ($\rho(E) > 1$) ou d'extinction ($\rho(E) < 1$) correspondant à chacun de ces spectres. On observe en particulier que l'extinction de l'émission SA est quasiment constante dans toute la bande.

Par ailleurs, en admettant que la bande SA est symétrique, on peut faire apparaître une troisième bande, de faible intensité, située au voisinage de 5.300 Å (voir par exemple le spectre à 200 K sur la figure 2.10), qui est probablement due aux traces de cuivre contenues dans le sulfure.

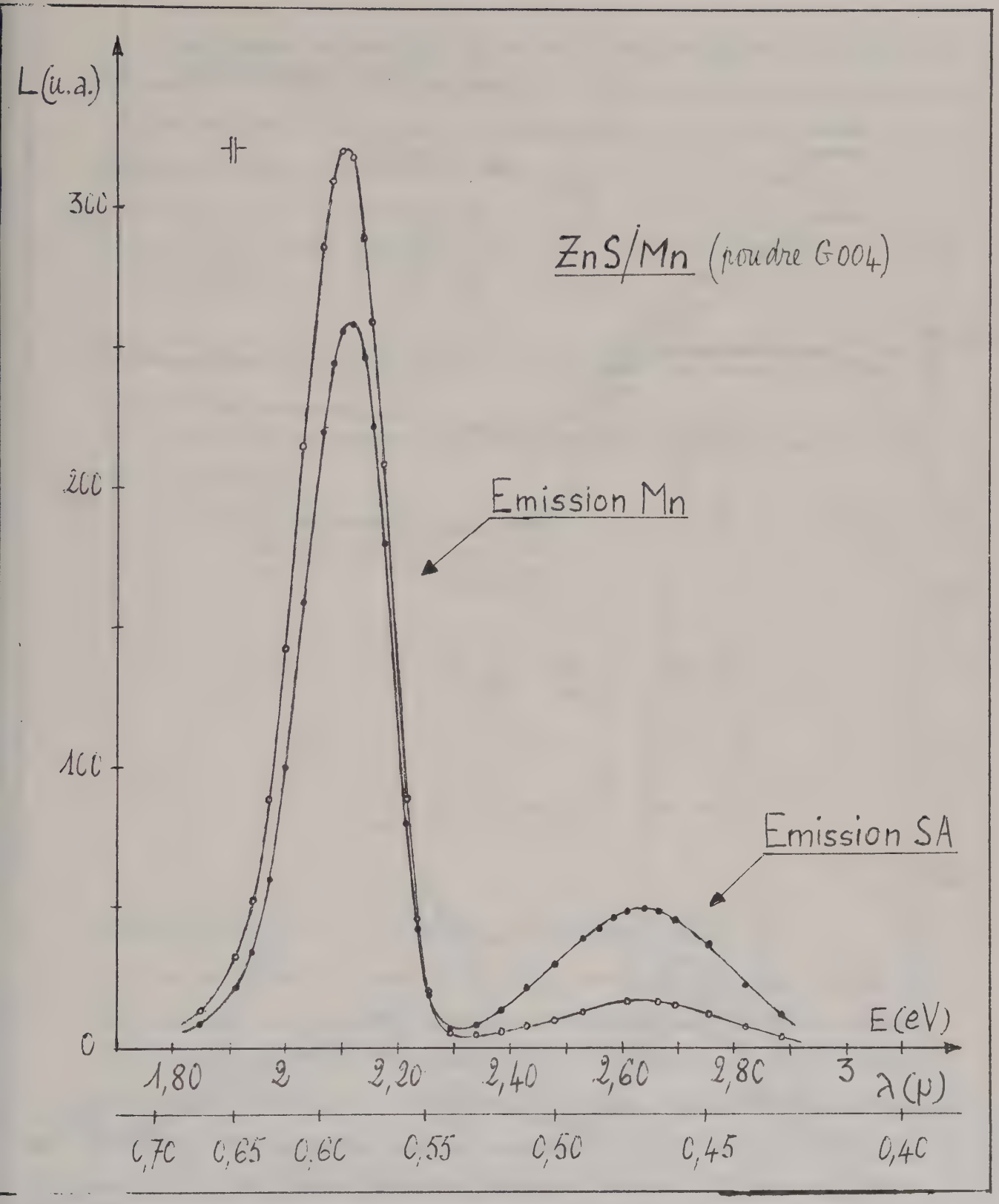


Figure 2.9

Spectres d'émission à 80 K en présence d'infrarouge (0,80 u) (o) et en l'absence de celui-ci (•).

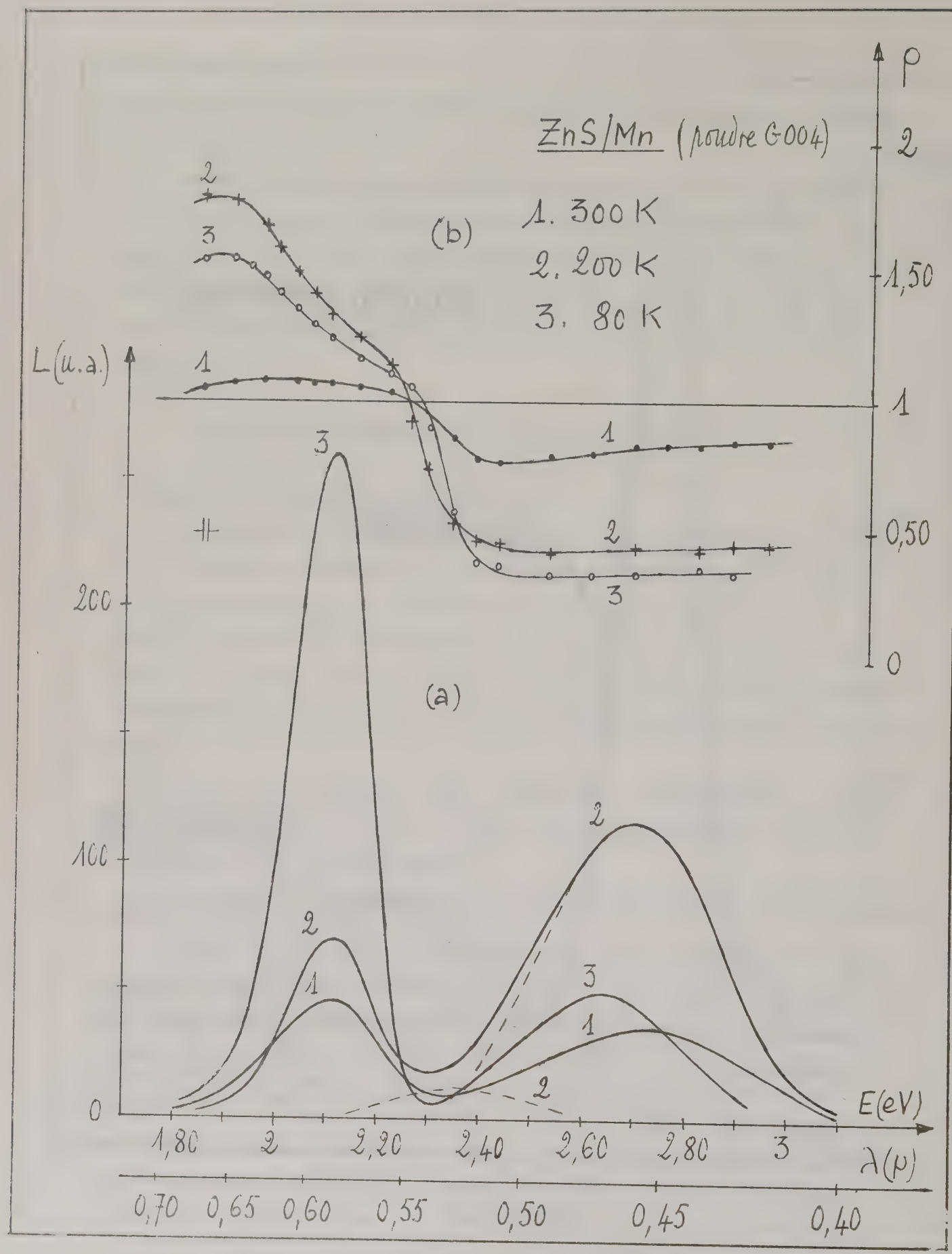


Figure 2.10

Spectres d'émission sous excitation X seule (a) et variations du coefficient de renforcement (ou d'extinction) infrarouge (0,80μ) (b) à 300, 200 et 80 K.

Connaissant les spectres d'émission sous excitation X seule et les variations de $\rho(E)$ le long de ceux-ci, nous avons comparé la diminution ΔN_- du nombre de photons SA à l'augmentation ΔN_+ du nombre de photons émis par le manganèse. On a

$$\Delta N_- \propto \int_{E_o}^{E_2} \left[1-\rho(E)\right] L(E) \frac{dE}{E} \quad ; \quad \Delta N_+ \propto \int_{E_1}^{E_o} \left[\rho(E)-1\right] L(E) \frac{dE}{E} \qquad (11)$$

où E_1 et E_2 représentent les limites des spectres et où E_o est telle que $\rho(E_0) = 1$.

Les résultats trouvés aux différentes températures sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

T	300 K	200 K	80 K
$\frac{\Delta N_-}{\Delta N_+}$	2,75	3,75	0,72

b) Cas de $Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ ($C_{Mn} \simeq 1000$ p.p.m.) :

Avec ce sulfure l'émission SA n'apparait pas. Les spectres ne montrent que la bande Mn, excepté au voisinage de 300 K où on peut noter l'existence d'une faible bande dont le maximum se situe vers 0,70 μ (voir figure 2.11). Celle-ci, qui devient complètement négligeable devant l'émission Mn à basse température, est probablement due au cuivre contenu dans le matériau en faible quantité ($\simeq$ 5 p.p.m.) ; elle correspond alors à l'émission DA bien connue dans ZnS/Cu, Cl.

Comme pour ZnS/Mn, l'infrarouge très proche (λ_{ir} = 0,80 μ par exemple) renforce la bande Mn et éteint l'émission attribuée à Cu (voir la figure 2.11).

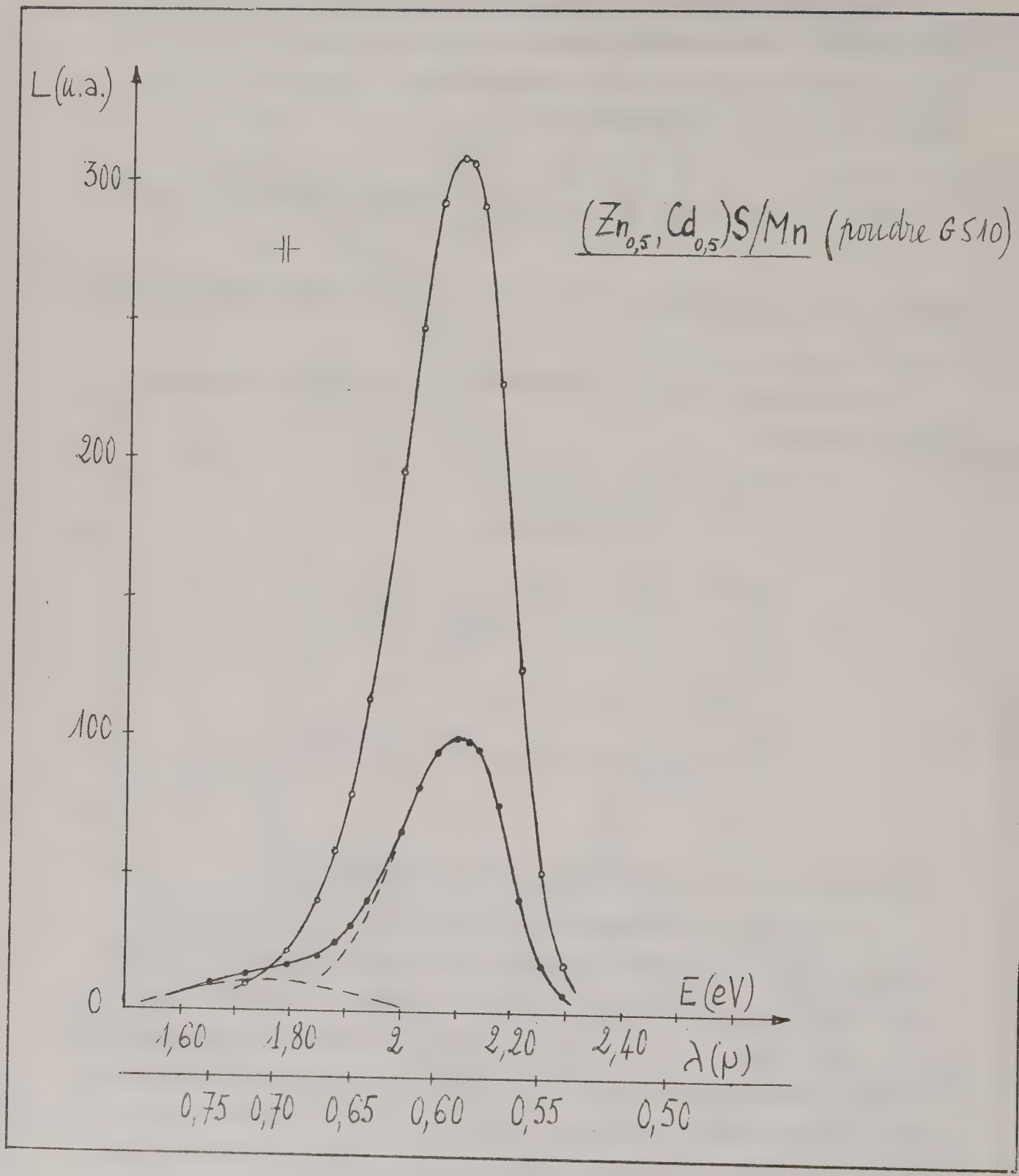


Figure 2.11

Spectres d'émission à 300 K en présence d'infrarouge (0,80 u) (o) et en l'absence de celui-ci (•).

La figure 2.12 présente la bande Mn et les variations de ρ (E) à différentes températures. Les variations à 300 K du coefficient d'effet de mémoire, r(E), sont également montrées. On voit qu'elles suivent les variations de ρ et que, par conséquent, la distribution spectrale de la lumière émise au cours du déclin de cet effet est la même qu'en régime stationnaire (des mesures faites à différents moments du déclin ne montrent pas de déplacement spectral).

c) Cas d'un $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ non dopé intentionnellement

La figure 2.13 montre un exemple assez typique de spectres obtenus à différentes températures avec un $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ non dopé nominalement, mais contenant néanmoins diverses traces d'impuretés, dont environ 5 p p m de Cu, de Mn et de Ni et 15 p p m de Fe. On distingue trois bandes ayant leur maximum au voisinage de 0,70 μ, 0,57 μ et 0,417 μ :

- la première (0,70 μ), que nous attribuons à Cu, correspond à l'émission verte de ZnS/Cu, Cl (voir par. 1.2.1.1). On l'observe dans un des spectres de la figure 2.11 ;
- la seconde (0,57 μ), qui est éteinte thermiquement à 370 K, correspond à l'émission SA ou à l'émission bleue de Cu dans ZnS (voir les courbes 2 et 3 de la figure 1.9) ;
- la troisième (0,417 μ) n'apparait qu' au voisinage de 80 K. Elle est beaucoup plus intense que les deux précédentes (l'échelle utilisée pour la représenter sur la figure 2.13 est 10 fois plus grande que pour les autres bandes) et son maximum est proche de la limite d'absorption fondamentale. Il s'agit probablement ici d'une "edge emission" du type Ewles-Kröger dont les raies ne seraient pas résolues /92/; celle-ci s'interprète dans le cadre du modèle de Lambe et Klick.

Mais l'émission de Ewles-Kröger a une étendue spectrale de 0,10 à 0,20 eV, elle ne correspond donc pas à la forte émission qui se produit entre 0,45 μ et 0,55 μ. On est tenté d'identifier cette dernière à la luminescence SAL qui apparait vers 80 K dans les sulfures coactivés /93-94/.

Un rayonnement infrarouge très proche est sans action sur la bande

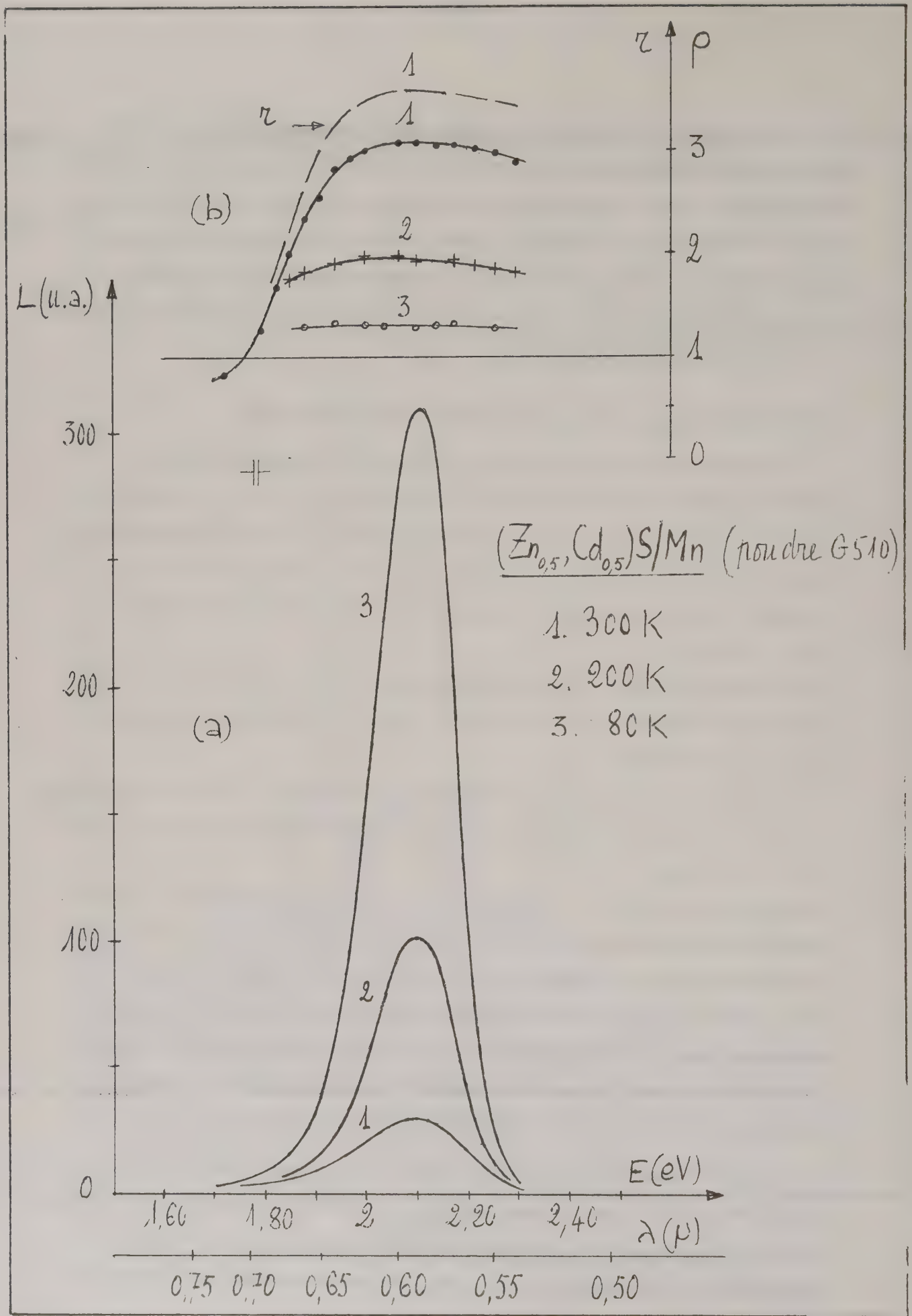


Figure 2.12

Spectres d'émission sous excitation X seule (a) et variations du coefficient de renforcement infrarouge (0,80 μ) (b) à 300, 200 et 80 K.

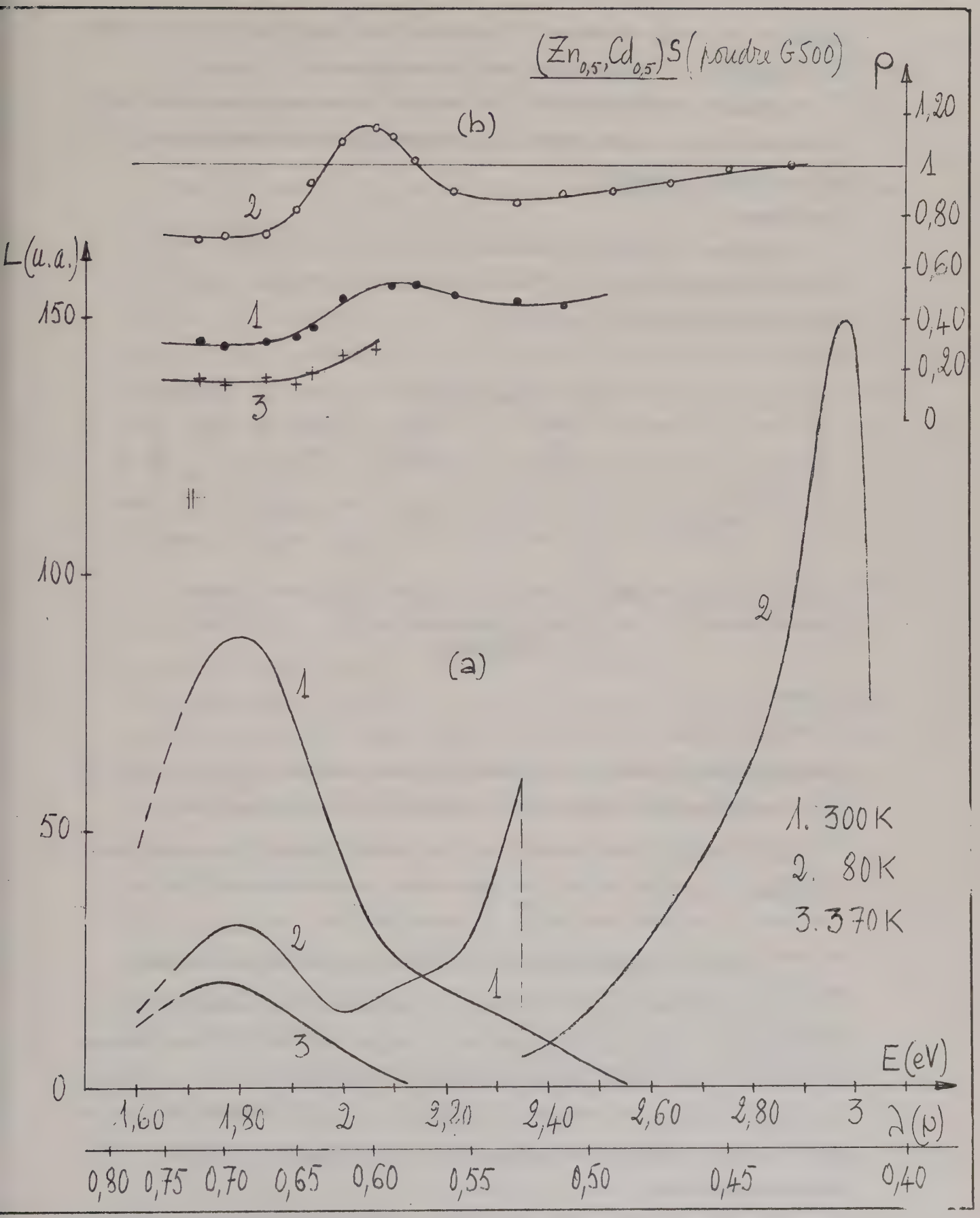


Figure 2.13

Spectres d'émission sous excitation X seule (a) et variations du coefficient d'extinction infrarouge (0,80 μ.) (b) à 370, 300 et 80 K.

attribuée à la "edge emission". Il provoque par contre une extinction des autres bandes ($\rho < 1$) quelle que soit la température.

Le faible renforcement ($\rho > 1$) observé au voisinage de 0,60 μ à 80 K correspond à une amplification de l'émission du manganèse contenu à l'état de traces dans le produit.

Remarques

Le tableau 3 donne les valeurs du renforcement moyen $\bar{\rho}$ et des énergies moyennes E_m et E'_m des photons émis, obtenues à partir des spectres des figures 2.9 et 2.11.

	$\bar{\rho}$	$\rho(E)$ à 5 900 Å	E_m (eV)	E'_m (eV)
ZnS/Mn	1,26	1,24	2,08	2,07
$(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$	3,04	3,08	2,09	2,08

Tableau 3

On voit

- que $E'_m \simeq E_m$
- et que le renforcement au voisinage du maximum de la bande d'émission a une valeur pratiquement égale à celle du renforcement moyen.

La validité de ces remarques a été vérifiée dans différentes conditions expérimentales et avec la plupart des sulfures étudiés.

2.2.4.2 - Spectres du renforcement et de l'effet de mémoire

Les variations du coefficient de renforcement de l'émission Mn en fonction de l'énergie du rayonnement secondaire ont été déterminées (à intensité égale) avec divers sulfures présentés dans le tableau 3. Les spectres obtenus sont montrés sur la figure 2.14 (a) (courbes 1 à 4) ainsi qu'un spectre d'effet de mémoire (courbe 0) et les variations du coefficient d'extinction

- de l'émission SA d'un cristal de ZnS non dopé nominalement (courbe 5),
- de l'émission verte du cuivre d'un cristal de ZnS/Cu (courbe 7),

- de l'émission rouge (0,70 μ) d'une poudre de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ non dopée délibérément (courbe 6) (le spectre d'émission de ce sulfure est donné sur la figure 2.13 et discuté au par. 2.2.4.1. c).

Par ailleurs, la figure 2.14(b) présente le spectre d'absorption du cuivre à l'état bivalent dans ZnS.

La comparaison de ces différents spectres montre que la quantité de Cd contenue dans les sulfures n'a pas d'effet notable sur la position des extremums de ρ', et que les variations du renforcement et de l'effet de mémoire coïncident pratiquement avec celles de l'extinction et de l'absorption par Cu^{2+}, en particulier dans l'infrarouge (entre 0,70 et 1,70 eV). Il est donc vraisemblable que, dans ce domaine spectral au moins, les centres responsables du renforcement soient des ions Cu^{2+} et (ou) éventuellement des centres du type centre A.

Dans cette hypothèse, les spectres du renforcement s'interprètent de la même façon que les spectres d'extinction. Par exemple, dans le cas d'une absorption par Cu^{2+} (voir la figure 2.15) :
- la bande située au-delà de 1,1 eV correspond à des transitions p-d qui partent des différents niveaux de la bande de valence et aboutissent au niveau t_2 (monoélectronique) de l'ion. Il y a ainsi transformation des Cu^{2+} en ions Cu^{+} et création simultanée de trous libres.
- la bande de faible énergie, qui est située au voisinage de 0,95 eV, correspond à des transitions d-d entre les niveaux e et t_2 de l'ion Cu^{2+}. Par activation thermique, des électrons de valence peuvent parvenir au niveau e des Cu^{2+} ainsi excités, transformant ceux-ci en ions Cu^{+} et laissant des trous dans la bande de valence. D'autre part, les transitions d-d étant moins probables que les transitions p-d, on peut comprendre pourquoi cette bande est toujours plus faible que la précédente.

Ainsi, l'absorption du rayonnement secondaire par Cu^{2+} (ou par des centres A) entraîne la création de trous libres dont nous verrons qu'ils peuvent donner lieu :

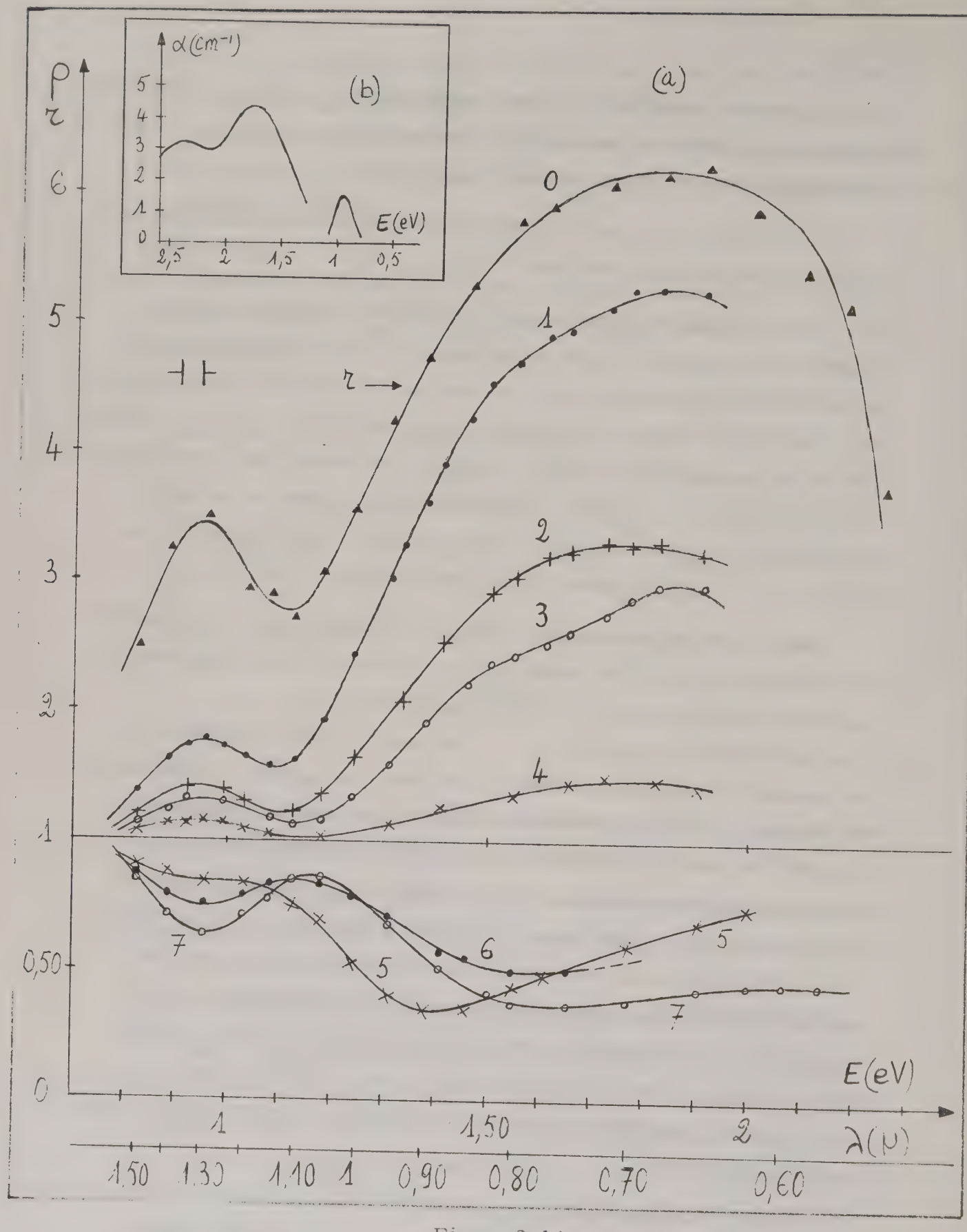


Figure 2.14

a) Spectres du renforcement (1, 2, 3, 4), de l'effet de mémoire (o) et de l'extinction (5, 6, 7) obtenus avec les sulfures présentés dans le tableau 3 (le spectre 5 a été déterminé à 80 K, et tous les autres à 300 K).

b) Spectre d'absorption de Cu^{2+} (10 ppm) dans ZnS à 80 K (d'après Broser et al [26]).

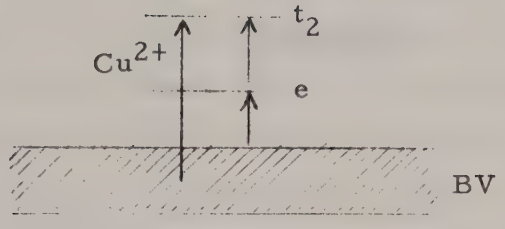


Figure 2.15 : Schéma de niveaux monoélectroniques (e et t_2) de Cu^{2+} dans ZnS.

- à une modification des cinétiques de recombinaisons (radiatives et non radiatives) provoquant une augmentation du nombre des centres Mn excités,
- ou à une diminution des desexcitations non radiatives de ces centres.

Reste à voir si les densités de cuivre ou de centres A sont compatibles avec les coefficients de renforcement obtenus, et si d'autres imperfections peuvent éventuellement contribuer à l'absorption du rayonnement renforçateur.

a) Absorption par Cu^{2+}

Elle se produit sans doute dans tous les sulfures étudiés car l'analyse chimique de ceux-ci a toujours révélé la présence de quelques p p m de cette impureté ($\simeq 10^{17}$ at. Cu/cm^3). Mais dans ces matériaux (de type n) le cuivre est normalement en état Cu^+ dans le noir et, par suite, la plupart des ions Cu^{2+} existant doit être produite par le rayonnement X. Le coefficient (α) d'absorption par Cu^{2+} dépend donc non seulement de la densité (N_{Cu}) d'atomes de cuivre mais encore de l'intensité (I_X) de ce rayonnement : avec quelques ppm de cuivre et les

Tableau 3

Spectres n°	Sulfures	Activateurs principaux (concentration en p p m)	Remarques
0	$(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ poudre G 517	Mn (1700)	présence de Cu(6), Fe(10), Ni(5)
1	$(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ poudre G 510	Mn (1000)	présence de Cu(5), Fe(25), Ni(5)
2	$(Zn_{0,4}, Cd_{0,6})S$ poudre G 604	Mn (380)	présence de Cu(3), Fe(20), Ni(5)
3	$(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ cristal M 510	Mn (1000)	
4	ZnS poudre D 32	Mn (5000)	présence de Cu(1), Fe(10), Ni(5)
5	ZnS cristal M 00	-	
6	$(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ poudre G 500	-	présence de Cu(3), Fe(15), Ni(5)
7	ZnS cristal Po	Cu Mn	

Notes : Les produits G 517, G 510, G 604, D 050, G 500 ont été analysés chimiquement (les nombres entre parenthèses donnent les concentrations en p p m)

intensités I_X utilisées dans nos expériences, la valeur de $\alpha(N_{Cu}, I_X)$ est probablement au plus égale à 1 cm^{-1} /23, 26/.

Considérons alors un échantillon de sulfure d'épaisseur (e) telle que $\alpha e \ll 1$, et soumettons-le par exemple à un rayonnement de 0,80 μ dont l'intensité I_S est égale à 0, 5 $mW.cm^{-2}$ (ce qui correspond à un flux de photons $Q = 2.10^{15}\ cm^{-2}.s^{-1}$). Puisque $\alpha e \ll 1$, le nombre de photons secondaires absorbés (c'est-à-dire le nombre de trous libérés) est approximativement égal à αQ. D'autre part, le coefficient de renforcement ρ doit correspondre à un nombre ($\Delta \mathcal{N}$) de photons supplémentaires émis par le manganèse tel que

$$\Delta \mathcal{N} = \mathcal{N}(\rho - 1) < \alpha (N_{Cu}, I_X) . Q (I_S)$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre de photons émis en l'absence du rayonnement secondaire. Expérimentalement, dans le produit G 510, on trouve $\rho \simeq 4$ avec $I_S = 0,5\ mW.cm^{-2}$; en admettant que $\alpha = 0,5\ cm^{-1}$ on doit avoir $\mathcal{N} < 3.10^{14}$ photons/cm^3. s. Ce calcul d'ordre de grandeur montre que des densités de Cu de quelques ppm ne sont compatibles avec de forts renforcements que si les sulfures sont faiblement luminescents.

b) Absorption par des centres A

Elle existe notamment dans les sulfures où la densité de manganèse n'est pas trop élevée ($< 10^3$ p p m). Un exemple de ce cas est fourni par le sulfure de zinc dont l'émission a été étudiée au paragraphe 2.2.4.1 (figure 2.10). On a vu en effet qu'à des températures pas trop basses, l'augmentation du nombre de photons Mn est inférieure à la diminution du nombre de photons SA (voir le tableau 2). Il y a ici transfert d'énergie du centre responsable de l'émission SA au centre Mn.

c) Absorption par Fe^{3+}

L'analyse chimique a montré que tous les sulfures étudiés contiennent entre 10 et 30 p p m de fer. Or, à priori, le fer Fe^{3+}, qui apparaît sous excitation X, peut absorber le rayonnement secondaire de haute énergie. En effet :

- le niveau fondamental de Fe^{3+} se situe à environ 1, 60 - 1, 80 eV au-dessus de la bande de valence /67/ ,
- et les transitions bande de valence - Fe^{3+} sont du type p-d donc tout à fait permises.

Par ailleurs, un électron libre capturé par Fe^{3+} donne Fe^{2+} excité, lequel retourne à l'état fondamental en émettant quelques phonons et un photon de 0,41 eV (3 μ). Cette recombinaison non radiative (dans le visible) serait empêchée dès lors que le rayonnement secondaire amènerait un électron de valence sur Fe^{3+}, avant la capture d'un électron de conduction.

Dans ces conditions, le maximum de renforcement qui apparaît vers 1,85 eV dans les spectres 1 et 3 de la figure 2.14 pourrait être dû au fer.

Rappelons enfin, que les dislocations peuvent être à l'origine de niveaux accepteurs /95/ (voir par. 1.1.4). Or dans les sulfures mixtes la densité de ces défauts linéaires peut atteindre des valeurs élevées, disons de l'ordre de 10^{10} cm^{-2}. Il est donc possible que des dislocations contribuent à l'absorption du rayonnement renforçateur.

2.2.4.3 - Influence de l'énergie des rayons X

Rappelons que le faisceau X qui arrivait sur les sulfures étudiés avait un spectre énergétique complexe qui s'étendait de 15 keV à une limite supérieure ($\leq$ 50 keV) dépendant de la tension cathodique du tube X.

Pour voir l'influence de la distribution spectrale des photons X incidents sur le renforcement, nous avons effectué des mesures à des amplitudes de tension cathodique comprises entre 20 et 50 kV. Les résultats obtenus montrent qu'à luminance L_o égale, le coefficient de renforcement est du même ordre de grandeur quelle que soit la distribution énergétique des photons composant le faisceau X.

Les courbes de la figure 2.16 représentent les variations de ρ en fonction de la luminance L_o :
- à amplitude de tension constante et intensité cathodique variable,
- à intensité cathodique constante et amplitude de tension variable,
dans le cas du sulfure de zinc-cadmium G 517 (voir tableau 3) à la température de 300 K.

On voit que plus les amplitudes sont faibles, plus la courbe à intensité

constante s'écarte de la courbe à amplitude de tension constante (les coefficients de renforcement étant plus élevés dans ce dernier cas).

Une diminution de la tension cathodique entraîne celle de l'énergie moyenne des photons émis par l'anticathode. Le faisceau X est alors plus absorbé et donc moins pénétrant. Par suite, la densité d'excitation du sulfure varie différemment en fonction de la distance à la surface. Ceci est probablement à l'origine des écarts observés entre les valeurs de ρ à luminance égale. Mais, en tout état de cause, les écarts relatifs $\delta\rho/\rho$ étaient toujours inférieurs à 10% quel que fut le sulfure testé.

2.2.4.4. - Influences de l'intensité X(I_X) et de l'intensité (I_S) du rayonnement renforçateur.

Les variations du renforcement en fonction des intensités incidentes I_X et I_S ont été étudiées au maximum de l'émission Mn (5 900 Å).

La tension du générateur de rayons X était réglée à 50 kV en amplitude*, et le rayonnement secondaire était choisi à différentes longueurs d'onde (λ_S) entre 0,68 μ et 1,40 μ.

Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus à 300 K avec ($Zn_{0,5}$, $Cd_{0,5}$) S/Mn (produits G 510 et M 510) et ZnS/Mn (produit D 32), et à 80 K avec ZnS/Mn (produit G 004) ; mais ils sont qualitativement valables pour n'importe quel produit et quelle que soit la température.

a) Cas de ($Zn_{0,5}$, $Cd_{0,5}$) S/Mn

La figure 2.18 montre qu'à intensité I_X fixée, le coefficient de renforcement croît sublinéairement avec l'intensité I_S, jusqu'à devenir constant à partir d'une certaine valeur de celle-ci. Cette valeur et le maximum de ρ sont d'autant plus élevés que I_X est grand.

---

* Le tube X était étalonné en intensité à l'aide d'un écran Patterson B2 utilisé en radioscopie et connu pour avoir une luminance variant linéairement avec l'intensité I_X.

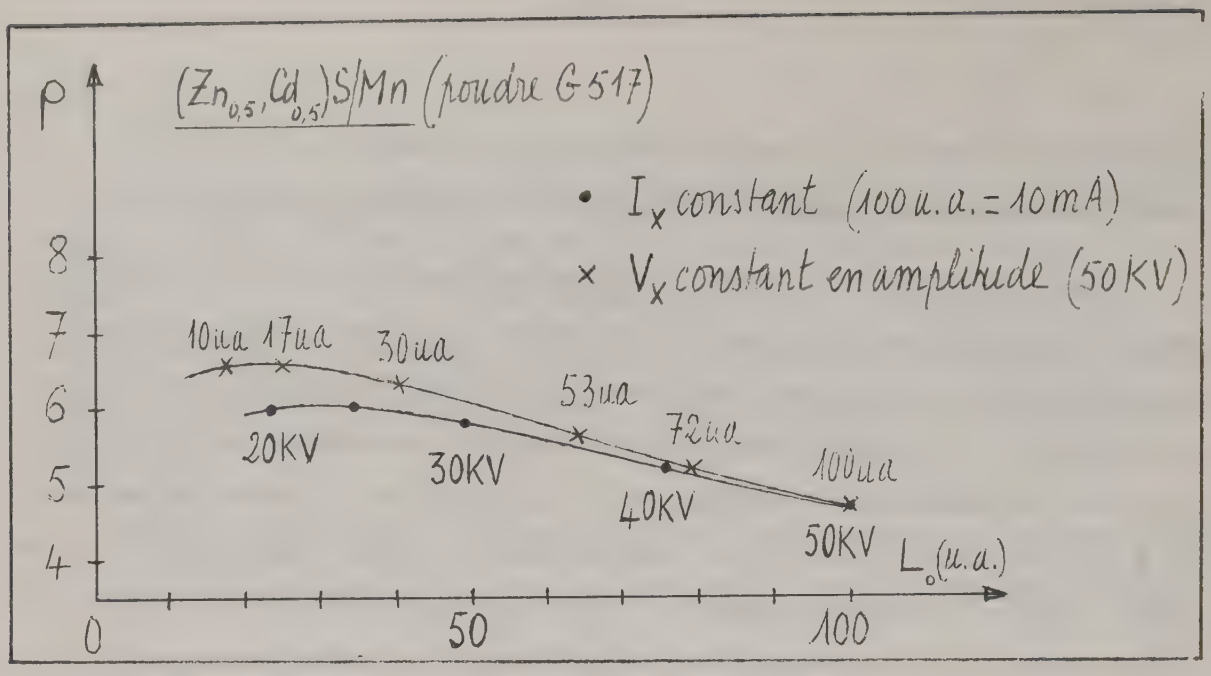


Figure 2.16

Variations du renforcement de l'émission Mn en fonction de la luminance L_o à intensité cathodique constante (10 mA) ; à tension cathodique d'amplitude constante (50 kV) (rayonnement secondaire. $\lambda_S = 0,75$ u ; $I_S \sim 2$ mW. cm^{-2}).

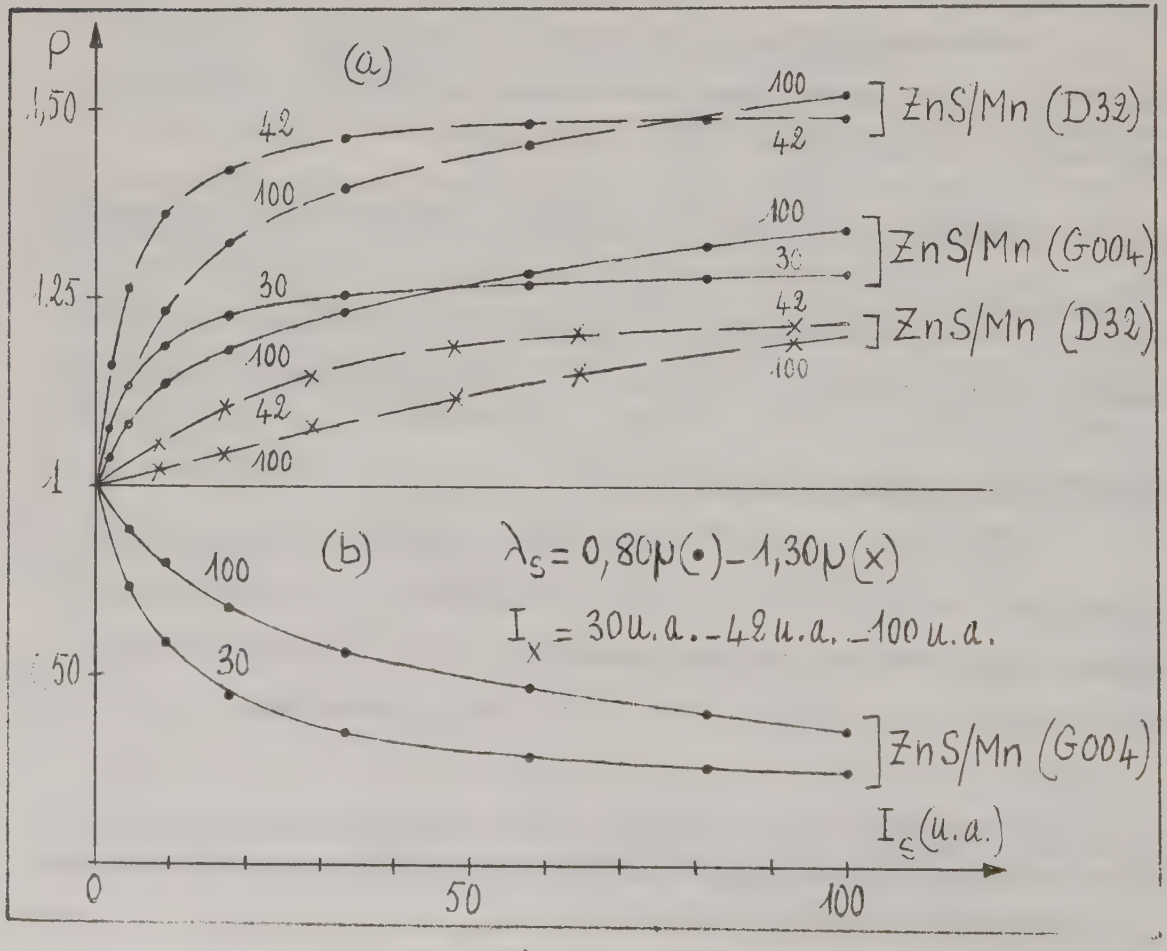


Figure 2.17

Variations du renforcement de l'émission Mn(a) et de l'extinction de l'émission SA (b) en fonction de I_S et à différentes longueurs d'onde (λ_S) du rayonnement secondaire (I_S = 100 u. a. ~ 1,70 mW. cm^2 ; paramètre I_X)

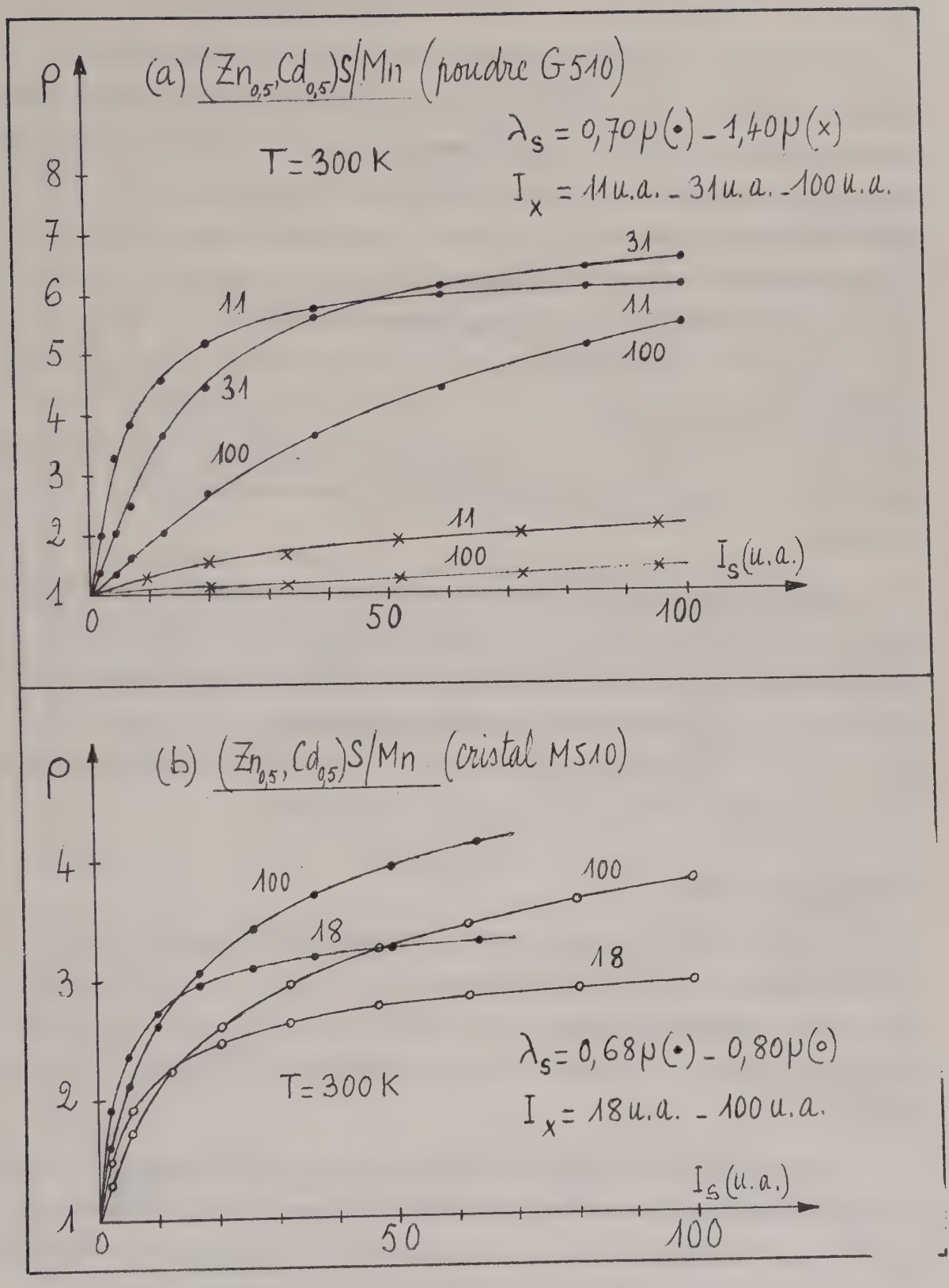


Figure 2.18

Variations du coefficient de renforcement ρ de l'émission Mn en fonction de l'intensité I_S d'un rayonnement secondaire de longueur d'onde λ_S (I_S = 100 u.a. ~ 1,5 mW.cm^{-2} ; paramètre : I_X).

a) cas d'une poudre b) cas d'un cristal

La figure 2.19 montre l'influence de I_X sur le renforcement, à intensité I_S fixée. On peut voir que pour des valeurs suffisamment faibles du paramètre I_S, et à toute longueur d'onde λ_S, le coefficient ρ est une fonction décroissante de I_X. Avec des valeurs de I_S plus grandes (et exception faite du cas où $\lambda_S = 1,40\,\mu$) ρ commence par croître avec I_X pour atteindre des valeurs maximales à partir desquelles il décroît plus ou moins lentement lorsqu'on continue à augmenter I_X. Si I_S est encore plus élevée, on n'observe plus de décroissance du renforcement (voir par exemple la figure 2.19 b) : ρ croît avec I_X et semble tendre vers une valeur de saturation ; cependant, il est possible que la décroissance de ρ se produise à des intensités X que nous ne pouvions pas atteindre.

Notons enfin que les variations de l'intensité d'émission Mn (non renforcée) en fonction de I_X sont sublinéaires (voir les courbes $L_o\,(I_X)$ sur la figure 2.19). Dans le domaine des intensités X utilisées, la luminance L_o est approximativement proportionnelle à I_X^n avec $0,50 < n < 1$. Les deux cas présentés sur la figure 2.19 correspondent à $n \simeq 0,73$ (poudre G 510) et $n \simeq 0,66$ (cristal M 510).

b) Cas de ZnS/Mn

Bien que l'effet de renforcement soit en général moins important dans les sulfures de zinc que dans les sulfures de zinc-cadmium, celui-ci se comporte de façon analogue par rapport à I_S et I_X, ainsi qu'on peut le voir sur la figure 2.17 dans le cas des sulfures G 004 (à 80 K) et D 32 (à 300 K).

Cette figure montre aussi les variations de l'extinction de l'émission SA qui accompagne l'émission Mn dans le sulfure G 004 : l'influence de I_S et I_X sur l'extinction ($\rho < 1$) est semblable à ce qui peut être observé dans le cas de l'extinction de l'émission verte de ZnS/Cu /96/.

Comme dans le cas des sulfures mixtes, l'intensité (non renforcée) de l'émission Mn croît sublinéairement avec I_X. Dans le cas du produit G 004 on trouve (à 300 K) que L_o varie comme I_X^n avec $n \simeq 1$ pour l'émission SA et $n \simeq 0,88$ pour l'émission Mn.

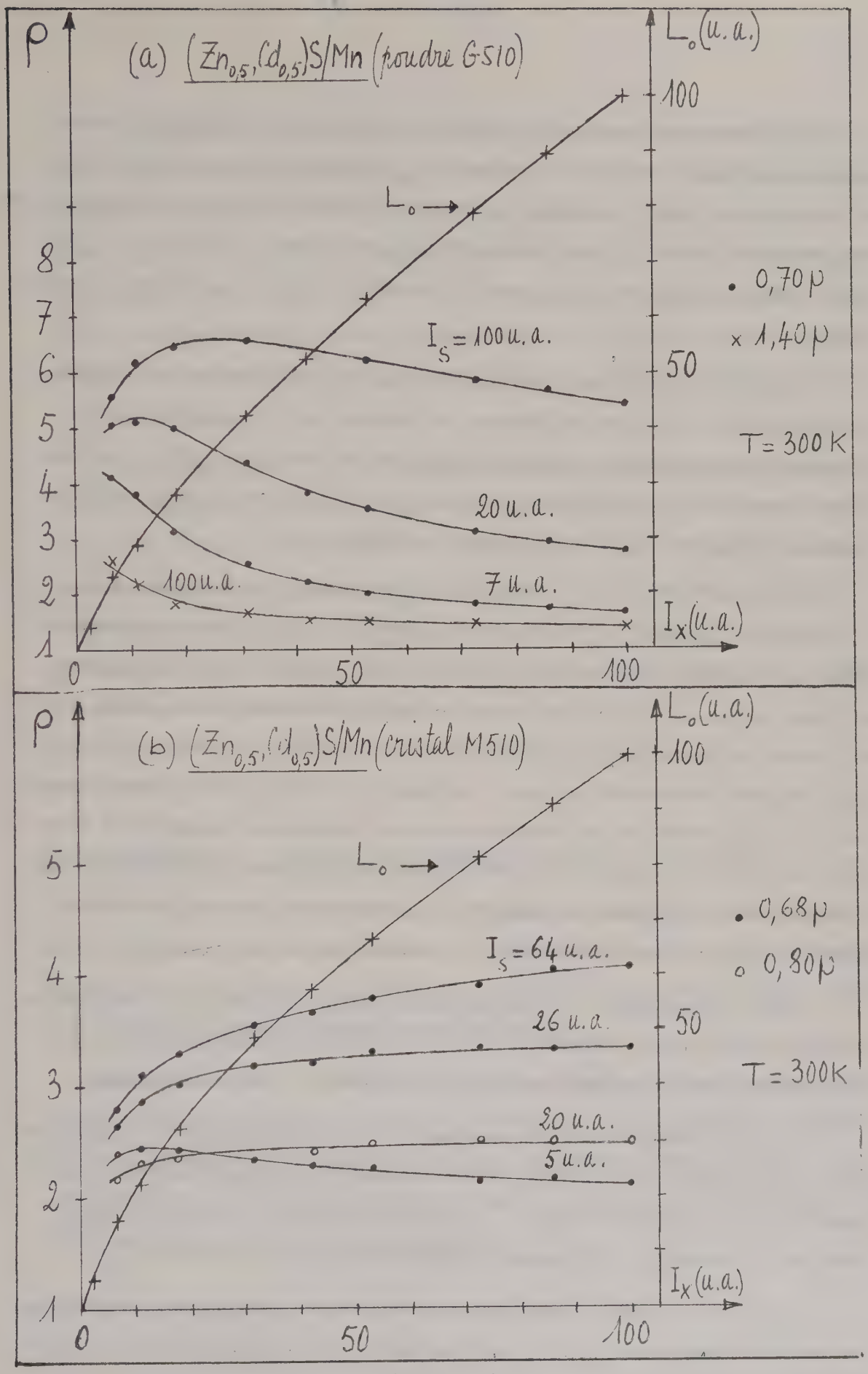


Figure 2.19

Variations du renforcement de l'émission Mn en fonction de I_X, à différentes longueurs d'onde λ_S du rayonnement secondaire (paramètre I_S ; 1 u. a. ≃ 15 $\mu W.cm^{-2}$) (a) poudre de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (b) cristal de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$

Précisons que nous avons toujours observé un comportement sublinéaire de l'émission Mn en fonction de I_X, même lorsque celle-ci était accompagnée d'autres émissions dont les intensités variaient linéairement ; par exemple, dans ZnS/Mn (produit D 32) on trouve à 300 K : $n \simeq 0,82$ pour l'émission Mn et $n \simeq 1$ pour l'émission verte du cuivre qui l'accompagne.

A priori, on pourrait expliquer la sublinéarité évoquée ci-dessus en admettant l'existence de niveaux de défauts ou d'impuretés qui seraient dispersés dans toute la largeur de la bande interdite et qui se comporteraient en pièges ou en centres de recombinaison non radiatifs suivant l'intensité d'excitation (voir l'appendice A 3).

En effet, au fur et à mesure que I_X augmente, les quasi niveaux de Fermi des électrons (F_n) et des trous (F_p) se rapprochent respectivement des bandes de conduction et de valence, de sorte que des niveaux de plus en plus nombreux prennent de façon prédominante un caractère de centre de recombinaison. Si donc dans le domaine d'énergie balayé par les quasi niveaux de Fermi, les densités d'états sont suffisamment élevées, le nombre de recombinaisons non radiatives augmentera plus vite que celui des recombinaisons radiatives (celles-ci s'effectuent par l'intermédiaire de niveaux localisés relativement proches des bandes permises) et une sublinéarité de l'émission pourra en résulter.

Mais à ce compte là, les émissions autres que celle du manganèse devraient être aussi sublinéaires. Or il ne semble pas que ce soit le cas. L'explication précédente paraît donc pour le moins insuffisante.

On est alors amené à se demander si la sublinéarité de l'émission Mn n'est pas due, par exemple, à des interactions Auger entre les Mn^{2+} excités et les électrons libres ; la probabilité de ce processus étant fonction croissante de la densité d'électrons libres et donc de I_X.

Quoi qu'il en soit, il est possible de rendre compte des variations du renforcement avec I_S et I_X en s'appuyant sur ce qui est dit au paragraphe 2.2.4.2.

A intensité I_X fixée correspond une certaine valeur de la probabilité de désexcitation radiative P et un nombre déterminé de centres capables d'absorber le rayonnement secondaire. En faisant croître l'intensité I_S de ce rayonnement à partir de zéro, on observera une augmentation du renforcement. Mais lorsque I_S atteindra une valeur telle que tous les centres sont retournés à leur état de charge dans le noir (ou telle que $P = 1$), le coefficient ρ restera constant quel que soit I_S.

En augmentant I_X (I_S restant constant), on diminue la probabilité P (puisque L_o est une fonction sublinéaire de I_X) mais on crée des centres absorbants supplémentaires. Le nombre de photons "renforçateurs" absorbés croît donc avec I_X. Cependant, puisque P diminue lorsque I_X augmente, le coefficient ρ peut être fonction croissante ou décroissante de I_X selon que le rayonnement secondaire est suffisamment intense ou pas.

Remarques sur la cinétique du renforcement dans les sulfures mixtes.

Nous avons vu précédemment (au par. 2.2.3.1.) qu'avec des sulfures à fort pourcentage de Cd la cinétique du renforcement se caractérisait par des temps de montée et de déclin importants à l'application et à la suppression du rayonnement secondaire.

L'influence des intensités I_S et I_X sur cette cinétique est montrée sur les figures 2.20 a et b dans le cas de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (produit G 510). Les mesures étaient effectuées à la température ambiante et le rayonnement secondaire était sélectionné à l'aide du filtre (Schott) RG 665. Les résultats obtenus montrent que :

a) à luminance L_o fixée (c'est-à-dire I_X fixée), le coefficient de renforcement ρ (t) atteint sa valeur maximale d'autant plus rapidement que l'intensité du rayonnement secondaire est plus élevée. Par contre la décroissance de ρ ne dépend pas sensiblement de cette intensité : les déclins représentés sur la figure 2.20a sont à peu près exponentiels et la constante de temps τ est de l'ordre de 40 secondes.

b) à I_S fixée et à L_o différentes, le temps mis par ρ (t) pour atteindre son maximum est à peu près le même. Mais le temps de déclin change beaucoup : ceux de la figure 2.20b correspondent à des τ égaux à 40", 78", 180" pour des valeurs de I_X donnant des luminances respectivement égales à 100, 61 et 32 u. a. ; cependant les sommes de lumière émise au cours de ces déclins

$$\Delta S = \int L_o \left[\rho(t) - 1\right] dt \qquad (12)$$

sont égales entre elles à environ 15% près au plus.

2.2.4.5 - Influence de la température

a) Cas des $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$

Les variations de l'émission Mn en fonction de la température (T) ont des caractéristiques analogues quels que soient les sulfures mixtes 5-5 que nous avons étudiés. La figure 2.21 montre les résultats obtenus avec le produit G 510.

En l'absence de rayonnement secondaire, on observe une décroissance monotone de la luminance L_o (T) lorsque la température croît de 80 K à 360 K ; de plus, le rapport L_o (80 K) / L_o (360 K) est d'autant plus grand que l'intensité (I_X) du rayonnement primaire est plus élevée (voir les courbes 1 et 1'). Cette dernière remarque correspond au fait que les variations de L_o en fonction de I_X sont toujours plus proches de la linéarité à 80 K qu'à la température ambiante.

Un rayonnement infrarouge de longuer d'onde (λ_S) comprise entre 0,68 μ et 1,50 μ renforce la luminance L (T) à toute température (entre 80 K et 400 K) et quelle que soit I_X (voir les courbes 2, 3, 4, 2'), le

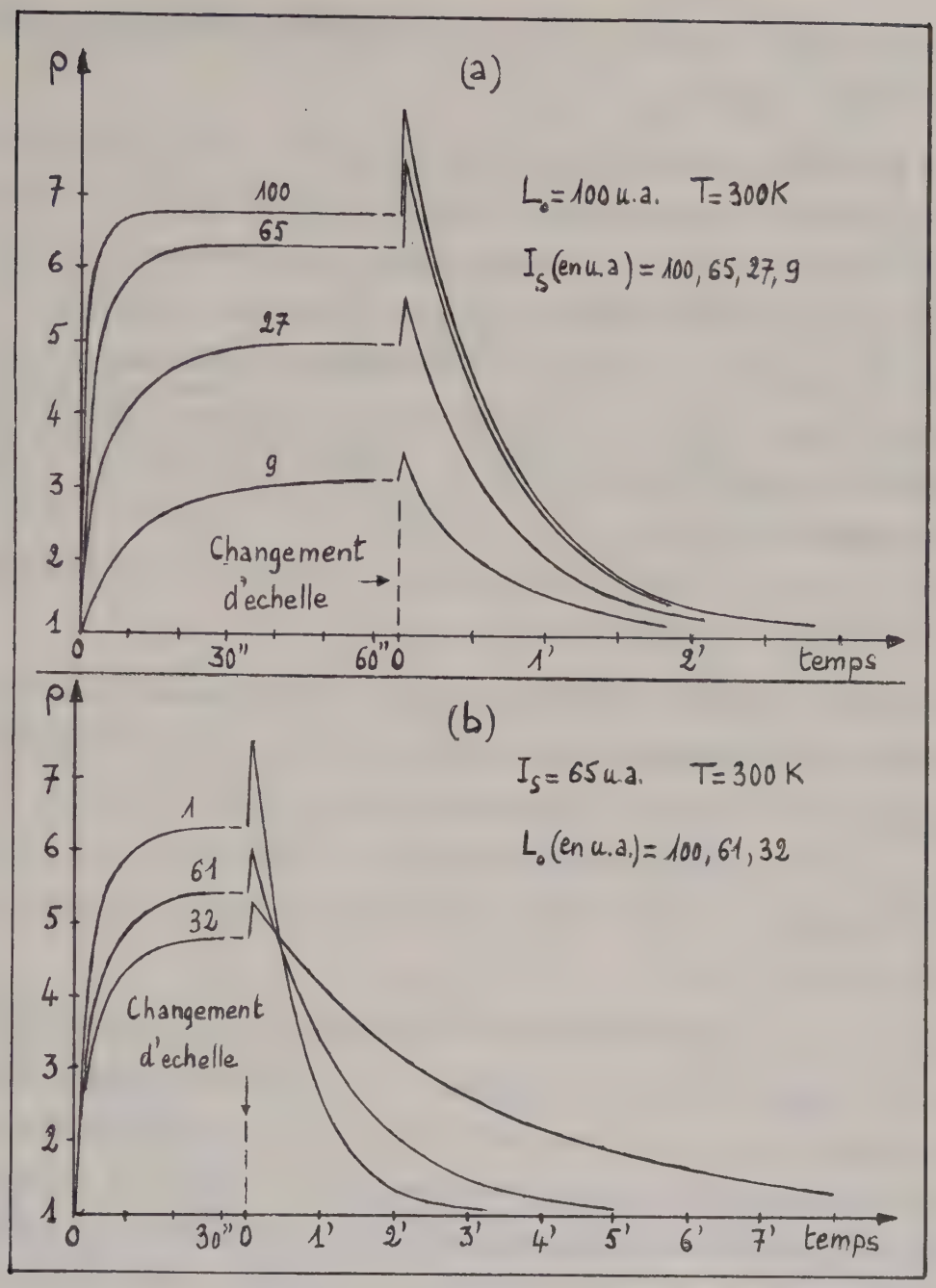


Figure 2.20 : Cinétique du renforcement

(a) à I_S variable et I_X constante

(b) à I_X variable et I_S constante

coefficient de renforcement $\rho(T)$ étant maximal entre 280 K et 320 K (voir la figure 2.21 b).

Le profil des courbes représentant $L_o(T)$ et $L(T)$ indique l'existence de plusieurs énergies d'activation thermique entre 80 K et la température ambiante. Celles-ci sont probablement liées aux différents groupes de pièges révélés en deçà de 250 K par thermoluminescence (voir la figure 2.22). La courbe de thermoluminescence montre aussi un pic très important au voisinage de 350 K, ce qui correspond à une profondeur de piège d'environ 0,50 eV ; le produit G 510 ayant été préparé sous atmosphère d'oxygène, il est possible que ce piège soit dû à cet élément qui aurait diffusé à l'intérieur du matériau et se serait substitué (sous la forme O^{2-}) à des ions S^{2-}.

Au fur et à mesure qu'on fait croître la température (à partir de 80 K) on vide des pièges de plus en plus profonds ; il en résulte que la densité (n) d'électrons libres augmente. Ceci est aussi vrai pour les trous. Mais les sulfures étudiés étant de type n, il est raisonnable d'admettre que la densité (p) de trous libres croît moins vite que n : le rapport p/n décroît lorsque T croît.

Il est alors possible de rendre compte des variations de $L_o(T)$ à partir du modèle exposé au paragraphe 1.3.3.1, dans lequel le rapport des sections efficaces de capture des électrons et des trous libres (σ_n/σ_p) est supposé être plus grand pour le niveau associé à l'ion manganèse que pour le centre non radiatif. Dans ces conditions, en effet, il a été montré /73/ que le rendement quantique radiatif croît généralement avec p/n : $L_o(T)$ serait alors fonction décroissante de T.

Il est également possible d'expliquer la décroissance de $L_o(T)$ en admettant l'existence d'une interaction Auger entre l'ion Mn^{2+} et les électrons libres ; le probabilité d'interaction augmentant avec n, donc avec T, il en résulterait une diminution de $L_o(T)$ lorsque T croît. Rappelons que ce processus non radiatif a été mis en évidence dans des ZnS/Mn de faible résistivité /81/, nous en reparlerons au chapitre 4.

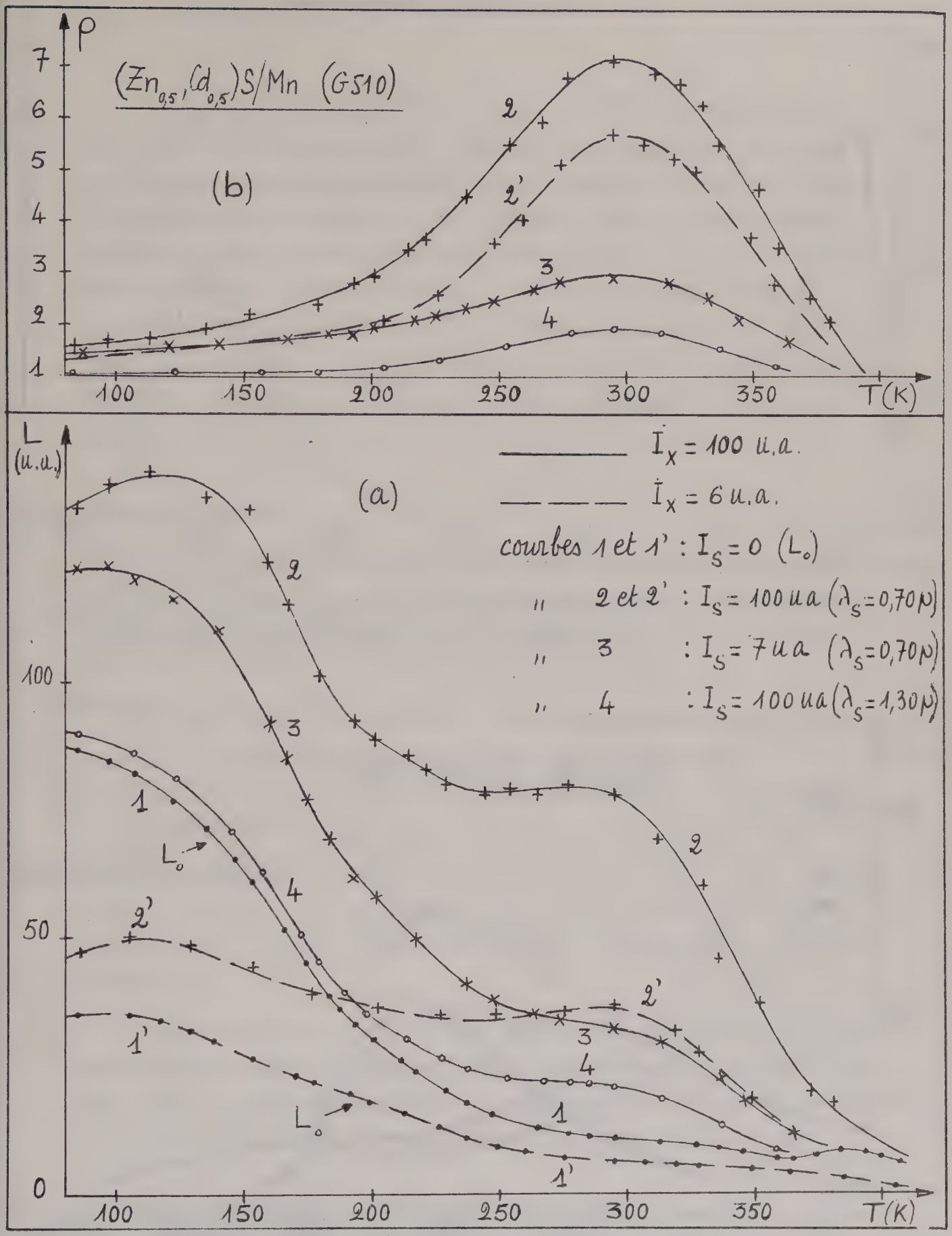


Figure 2.21

(a) Intensité de l'émission Mn en fonction de la température (avec et sans rayonnement secondaire)

(b) Variations du coefficient ρ (T).

(Les courbes en traits hachurés sont à une échelle 5 fois plus grande que les courbes en traits continus)

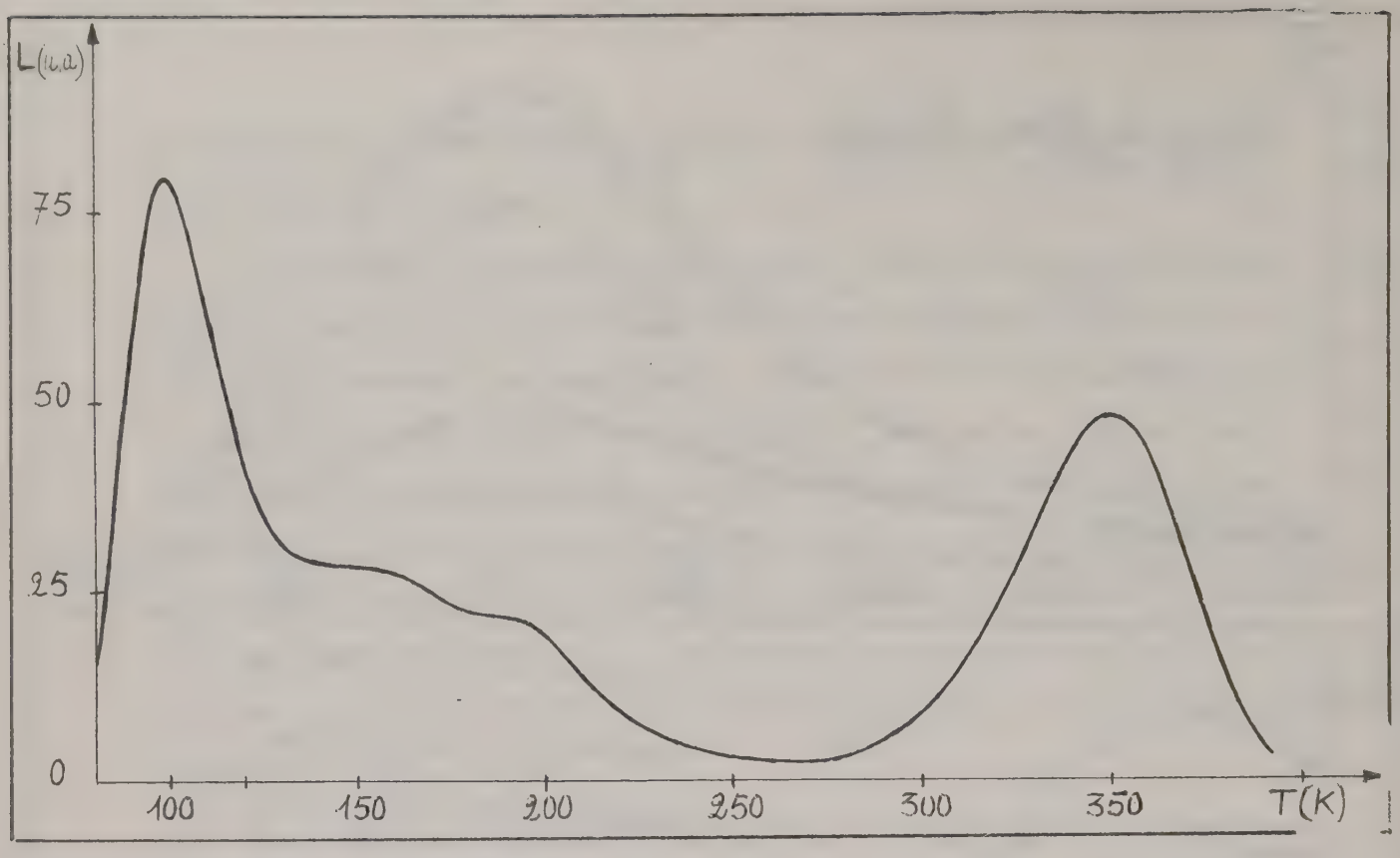


Figure 2.22. - Thermoluminescence de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (produit G 510) obtenue après une irradiation X de 20 mn à 80 K et une attente de 10 mn dans le noir (vitesse de chauffe 8 K/mn).

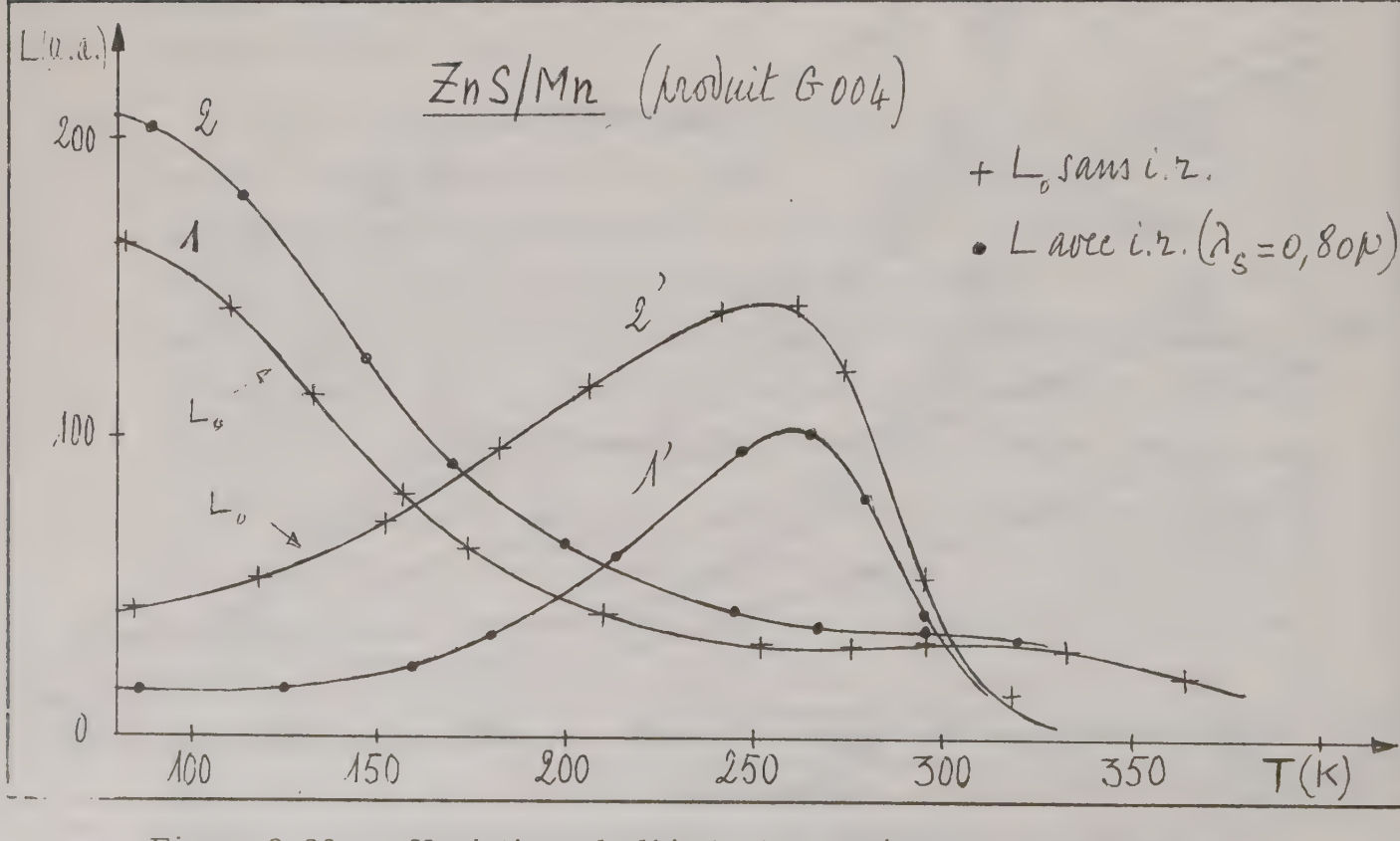


Figure 2.23. - Variations de l'émission Mn (courbes 1 et 2) et de l'émission SA (courbes 1' et 2') en fonction de la température.

Lorsqu'on irradie le sulfure avec le rayonnement infrarouge, on créé des trous libres provoquant ainsi une augmentation de p/n et (ou) une diminution de n selon des mécanismes à préciser. Quoi qu'il en soit l'émission Mn sera renforcée. Par ailleurs, l'effet de renforcement doit être d'autant plus important que p/n est faible, ou n grand ; ceci peut expliquer la croissance de ρ (T) de 80 K à des températures comprises entre 280 K et 320 K. La décroissance de ρ (T), qui est observée au delà de ce domaine, peut être due au fait que le rayonnement secondaire n'est plus assez intense, ou que des défauts non radiatifs supplémentaires interviennent dans le trafic de recombinaison.

b) Cas de ZnS/Mn

L'étude en température a été faite avec deux ZnS/Mn (d'origines différentes) présentant chacun les émissions SA et Mn. Les résultats trouvés avec ces deux sulfures sont analogues ; la figure 2.23 montre ceux qui ont été obtenus avec le produit G 004.

Si on ignore le maximum de L_o (T) qui apparaît vers 310 K, on peut dire que l'émission Mn (avec et sans infrarouge) se comporte de la même façon que dans le cas des sulfures mixtes 5-5. Cependant le renforcement ne débute qu'au voisinage de 300 K et passe par un maximum vers 200 K ; il décroît ensuite lentement jusqu'à 80 K. D'après ce qui a été dit en a) ces différences sont dues au fait que les densités de pièges et la position des niveaux d'énergie correspondants ne sont pas les mêmes.

Parallèlement au renforcement, on observe une extinction de l'émission SA par le même rayonnement infrarouge. Celle-ci commence aussi vers 300 K et augmente constamment jusqu'à proximité de 80 K. Un mécanisme de cet effet extincteur a été suggéré au paragraphe 2.2.3.2.

c) Remarques sur les temps de déclin et les effets transitoires.

Cas de ($Zn_{0,5}$, $Cd_{0,5}$) S/Mn

Les variations du coefficient d'effet de mémoire r (T) sont parallèles

à celles de ρ (T).

- Le temps de déclin du renforcement à la suppression de l'infrarouge (ou celui de l'effet de mémoire) croît à mesure que la température diminue : à 80 K il peut être de plusieurs heures. De tels déclins s'expliquent par le fait qu'une partie des trous créés par l'infrarouge sont piégés par des défauts cristallins.

En effet lorsqu'on coupe l'infrarouge il faut attendre non seulement que les trous libres supplémentaires se soient recombinés avec les électrons, mais aussi que les trous piégés (supplémentaires) aient été libérés thermiquement dans la bande de valence et qu'ils se recombinent à leur tour : tout se passe comme si la durée de vie des trous libres créés par l'infrarouge était très longue et ce d'autant plus que la température est basse et donc le temps de piégeage long. Ainsi le rapport p/n (et n) retournent très progressivement à leur valeur à l'équilibre dynamique en l'absence d'infrarouge, d'où le lent déclin des deux effets évoqués plus haut.

- A basse température et à l'instant où l'on expose le sulfure à l'infrarouge, on observe toujours une stimulation de l'émission Mn. Cet effet, dont le déclin est de l'ordre de la seconde, correspond à un vidage brutal des piéges à électrons et donc à un accroissement important et momentané de la densité d'électrons libres : dans cette situation hors d'équilibre le nombre de recombinaisons radiatives est élevé d'où la stimulation.

Cas de ZnS/Mn :

Les remarques précédentes sont valables également dans les ZnS/Mn pour ce qui concerne la composante lente du déclin du renforcement, l'effet de mémoire et la stimulation.

Notons que dans les sulfures à deux bandes (Mn + SA) la stimulation de l'émission Mn est beaucoup plus importante que celle de l'émission SA ; ceci est dû au fait que le rayonnement stimulateur éteint aussi l'émission SA.

CHAPITRE 3

Parallèlement aux mesures optiques, nous avons procédé à quelques mesures électriques (sous excitation X) afin de voir :
- quels étaient les effets du rayonnement renforçateur (de l'émission Mn) sur les propriétés photodiélectriques des sulfures étudiés,
- et si le recoupement éventuel des informations obtenues par ces deux types de mesures orientait vers un des mécanismes de renforcement envisagés dans le chapitre précédent.

Les produits utilisés pour leur bon renforcement étant des poudres, nous avons eu recours à des mesures d'impédance en courant alternatif. Malheureusement cette méthode est mal commode car les mesures sont longues et délicates à interpréter.

Dans la première partie de ce chapitre (partie 3.1) nous rappelons les modèles qui ont été proposés pour rendre compte des propriétés photodiélectriques des composés du type ZnS en poudre.

La seconde partie (partie 3.2) est consacrée à l'étude des modifications des propriétés photodiélectriques des $(Zn_5, Cd_5)S/Mn$ provoquées par le rayonnement renforçateur. Les résultats obtenus montrent en particulier que le renforcement de l'émission Mn est à associer à une décroissance de la photoconductivité ; celle-ci est due à une diminution de la densité d'électrons libres plutôt qu'à celle de la mobilité.

3.1 - EFFETS PHOTODIELECTRIQUES DANS LES COMPOSES DU TYPE ZnS

3.1.1 - EQUATIONS DE DEBYE

Les propriétés diélectriques des composés du type ZnS, qu'elles soient dues aux électrons piégés (effet dipolaire) ou aux électrons libres (effet conducteur), sont décrites en première approximation par les équations de Debye /97, 98/. Ces équations, qui ont été proposées initialement pour rendre compte de la polarisation dipolaire des liquides /99/, donnent les variations de la permittivité complexe ε^* d'un diélectrique en fonction de la pulsation ω d'un champ électrique sinusoïdal appliqué (voir appendice C). Elles s'écrivent :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \qquad (1)$$

ou en séparant les parties réelles et imaginaires

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2) \; ; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3)$$

ε_s et ε_∞ sont les permittivités aux fréquences nulle ($\omega = 0$) et infinie ($\omega = \infty$) ; τ est un temps de relaxation dont la signification physique apparaît dans ce qui suit.

Les courbes représentatives des fonctions $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ (voir la figure 3.1.a) montrent qu'à $\omega = 1/\tau$, ε' passe par un point d'inflexion et ε'' par un maximum.

D'autre part, en éliminant $\omega\tau$ entre (2) et (3), on voit que le point de coordonnées $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ décrit un demi-cercle (diagramme de Cole et Cole, voir la figure 3.1.b) d'équation :

$$\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 - \varepsilon'(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty) + \varepsilon_s \varepsilon_\infty = 0 \qquad (4)$$

3.1.1.1. - Effet photodipolaire

Dans le cas d'un tel effet, on introduit la notion de "complexe polarisable" /97/ : un électron piégé aurait deux positions d'équilibre, A et B, distantes de 2a et séparées par une barrière de potentiel de hauteur W ($\gg$ kT)(voir figure 3.2).

Désignons respectivement par p_{AB} et p_{BA} les probabilités de passage de l'électron de A vers B et de B vers A. A l'équilibre on a :

$$p_{AB} \; N_A = p_{BA} \; N_B$$

où N_A et N_B représentent respectivement le nombre d'électrons dans les positions A et B.

En l'absence de champ électrique (figure 3.2a) :

$$p_{AB} = p_{BA} \quad \text{d'où} \quad N_A = N_B$$

En présence d'un tel champ (figure 3.2b) on a :

$$p_{AB} \neq p_{BA} \quad \text{d'où} \quad N_A \neq N_B$$

et apparition consécutive d'une polarisation.

Le temps de relaxation τ est le temps moyen mis par un électron piégé pour passer d'une position d'équilibre à l'autre :

$$\tau = \tau_o \exp (W/kT) \qquad (5)$$

D'après les relations (2) (3) et (5), ε' et ε'' dépendent de la température. A pulsation ω fixée, ε' passe par un point d'inflexion et ε'' par un maximum pour une valeur T_M de la température telle que $\omega \tau_M = 1$.

Par ailleurs, il a été montré que $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ est proportionnel au nombre N d'électrons piégés /98/ :

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \alpha N$$

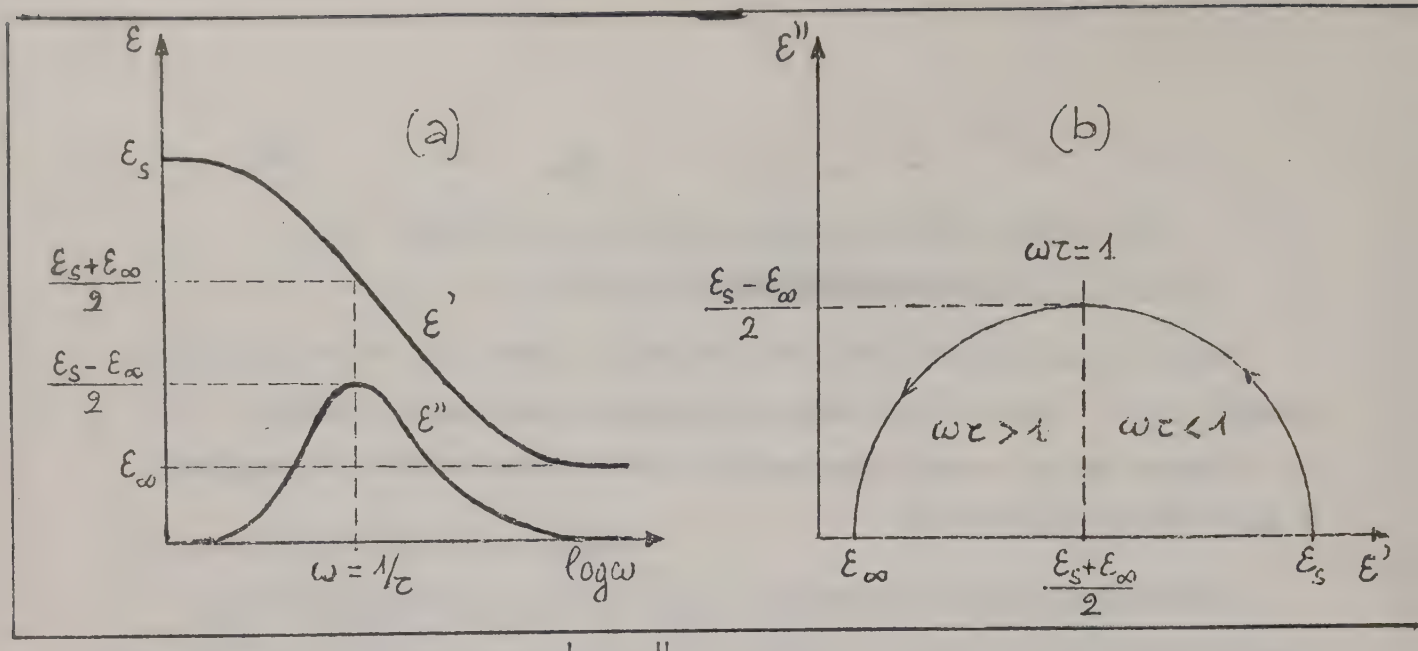


Figure 3.1. - Variations de ε' et ε'' en fonction de ω(a) ; diagramme de Cole et Cole (b).

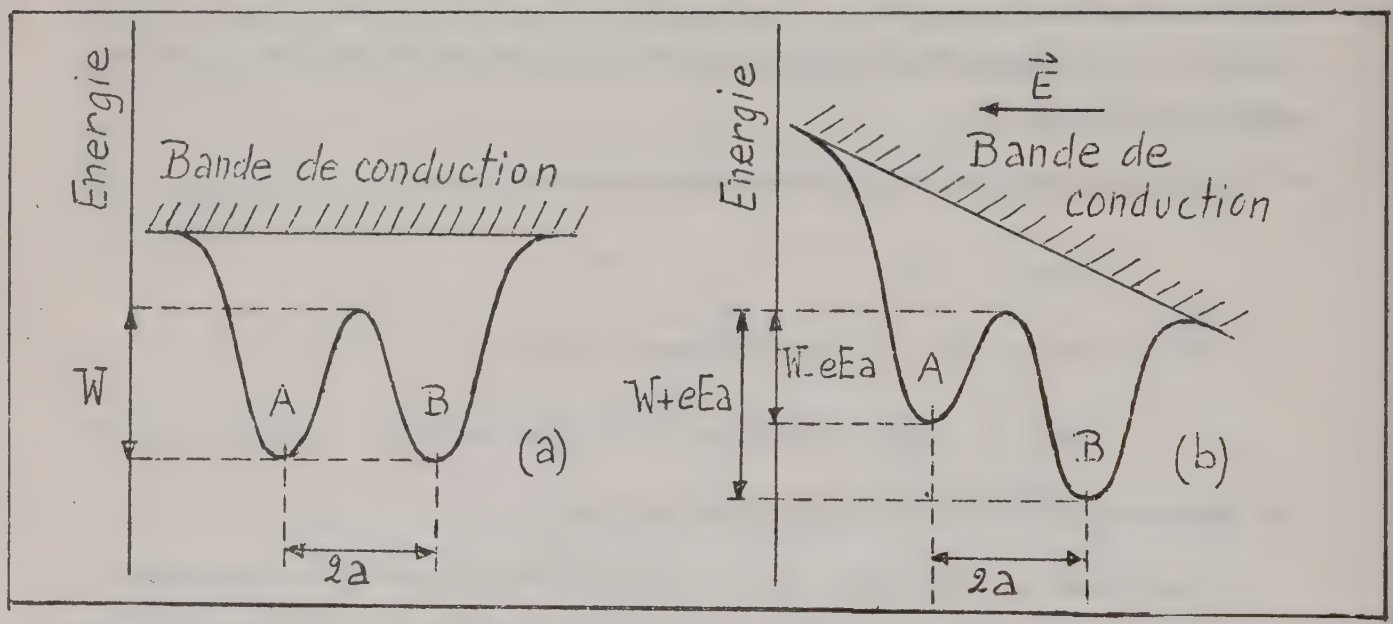


Figure 3.2. - Complexe polarisable ; (a) en l'absence de champ électrique, (b) en présence d'un champ $\vec{E}$ (cas où $p_{AB} > p_{BA}$ et $N_B > N_A$).

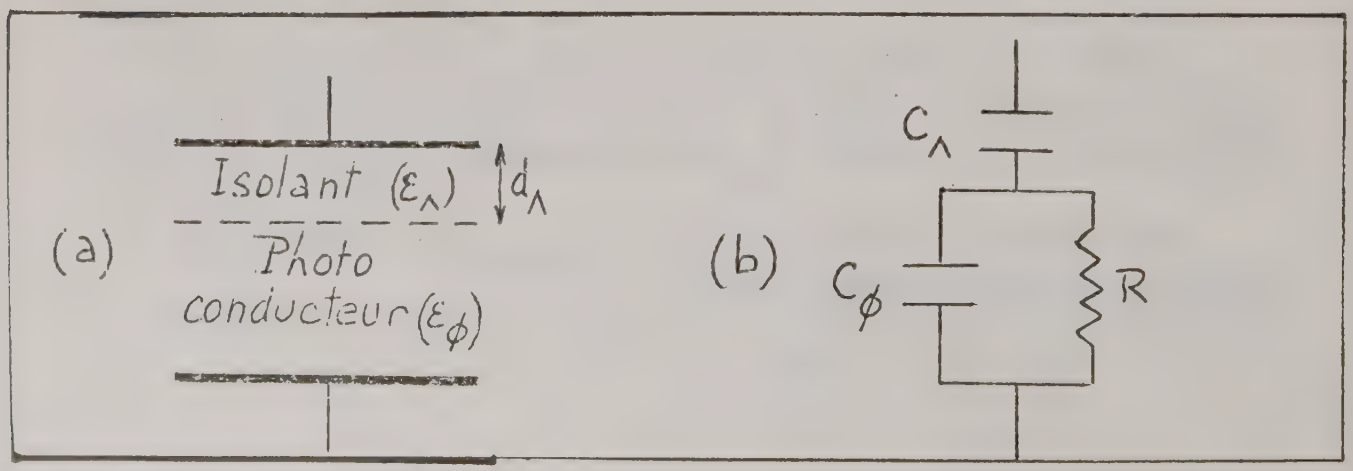


Figure 3.3. - Modèle à deux couches (a) et schéma équivalent (b).

α caractérisant la polarisabilité du complexe.

Cependant, de nombreuses mesures ont montré que l'effet photodipolaire est peu important dans les sulfures étudiés. En effet, pour rendre compte de l'importance des variations de la permittivité de ces diélectriques, il faudrait que le nombre de dipoles créés, à la suite d'une irradiation, soit bien supérieur au nombre de pièges habituellement mesuré en thermoluminescence (10^{15} - 10^{16} cm^{-3}), ou que le moment dipolaire ait une extension spatiale de quelques centaines d'angströms /100,101/.

3.1.1.2 - Photoconductivité : effet Maxwell-Wagner

L'effet Maxwell-Wagner /102/ se produit dans les matériaux inhomogènes composés de régions isolantes et de régions conductrices. C'est le cas, par exemple, avec un échantillon d'une poudre photoconductrice dispersée dans un isolant, ne serait-ce que de l'air.

Cet effet est décrit à l'aide d'un condensateur plan rempli de deux diélectriques, l'un isolant (de permittivité $\varepsilon_\wedge$ et d'épaisseur $d_\wedge$), l'autre photoconducteur (de permittivité ε_ϕ) (voir la figure 3.3.a), les faces en contact des diélectriques étant une zone d'accumulation de charges.

Le schéma électrique équivalent à ce condensateur est représenté sur la figure 3.3.b ; son impédance s'écrit :

$$Z = \frac{1}{jC_\wedge \omega} + \frac{R}{1 + jRC_\phi \omega} \qquad (6)$$

A basse fréquence, les grains de poudre se conduisent comme des conducteurs et présentent une capacité C_ϕ infinie. L'impédance se réduit alors à celle de la capacité $C_\wedge$ de l'isolant.

A haute fréquence, les électrons de conduction ne peuvent pas suivre le champ, et les grains se comportent comme des éléments purement capacitifs, on a :

$$Z \simeq \frac{1}{jC_\wedge \omega} + \frac{1}{jC_\phi \omega} = \frac{1}{jC_\infty \omega} \quad \text{avec} \quad C_\infty = \frac{C_\wedge C_\phi}{C_\wedge + C_\phi} \qquad (7)$$

On sait par ailleurs (voir l'appendice C) que l'impédance d'un condensateur réel peut s'écrire :

$$Z = \frac{1}{C_o \omega (\varepsilon'' + j \varepsilon')} \qquad (8)$$

où C_o ($= \frac{\varepsilon_o S}{d}$) est la capacité géométrique du condensateur.

En identifiant (6) à (8) et en posant

$$\varepsilon_s = \frac{C_\Lambda}{C_o} \quad ; \quad \varepsilon_\infty = \frac{C_\infty}{C_o} \quad ; \quad \tau = R (C_\Lambda + C_\phi) \qquad (9)$$

on retrouve les équations de Debye (2) et (3).

L'expression (9) montre que le temps de relaxation τ est inversement proportionnel à la conductivité σ . Par conséquent, d'après (2) et (3), on peut écrire (à ω fixé) :

$$\sigma \alpha \frac{1}{\omega \tau} = \frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon''} = \frac{C - C_\infty}{C_o \varepsilon' \mathrm{tg}\delta} = \frac{\Delta C}{C \mathrm{tg}\,\delta} \qquad (10)$$

où C et $\mathrm{tg}\,\delta$ sont respectivement la capacité du condensateur parfait et le facteur de dissipation (angle de perte) définis dans l'appendice C.

On peut distinguer l'effet photoconducteur de l'effet photodipolaire en faisant varier l'intensité de la radiation excitatrice /98/.

En effet, dans le cas de la photocnductivité, une augmentation de l'excitation entraîne celle de σ et, d'après (9), une diminution concomitante du temps de relaxation τ (C_Λ et C_ϕ ne variant pas par hypothèse). On doit donc observer un déplacement du maximum de ε'' et du point d'inflexion de ε' vers les hautes fréquences ($\nu = \omega / 2\pi$).

Par contre un tel déplacement ne se produit pas dans le cas de l'absorption dipolaire car, d'après (5), le temps de relaxation est indépendant de l'intensité d'excitation.

Lorsque l'excitation cesse, σ décroît plus ou moins lentement au cours du temps ; on observe alors un déplacement du maximum de ε''

et du point d'inflexion de ε' en sens inverse du précédent (vers les faibles ω). De plus, à ω fixé, la croissance de τ doit correspondre à un déplacement du point de coordonnées (ε', ε'') sur le cercle de Cole et Cole (ω et τ ayant des rôles mathématiquement symétriques d'après (2) et (3).

Dans l'effet dipolaire, τ ne variant pas, le point (ε', ε'') décrit une droite d'équation

$$\varepsilon' - \frac{\varepsilon''}{\omega\tau} - \varepsilon_\infty = 0$$

(d'après (2) et (3) et à ω fixé).

3.1.1.3. - Equations de Debye généralisées

Les équations de Debye (1) rendent très imparfaitement compte des résultats de mesures diélectriques. Par exemple, des études effectuées avec divers ZnS ont montré :
- que les courbes expérimentales $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ sont élargies par rapport à celles calculées à partir de (2) et (3)
- et que les diagrammes de Cole et Cole ne sont généralement pas des demi-cercles centrés sur l'axe des ε' mais plutôt des arcs de cercle centrés sous cet axe /100/.

Pour expliquer ces différences on doit admettre l'existence d'une distribution des temps de relaxation /102/ et généraliser l'équation (1) en écrivant :

$$\varepsilon' - j\,\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\int_0^{+\infty} \frac{h(\tau)}{1 + j\,\omega\tau}\, d\tau \qquad (11)$$

où la fonction $h(\tau)$ (normée à 1) représente la distribution inconnue (si on a $h(\tau) = \delta(\tau - \tau_o)$ on retrouve (1) avec $\tau = \tau_o$).

Dans le cas des sulfures, il est souvent possible de rendre compte des résultats trouvés en supposant que la distribution des temps de relaxation est gaussienne ou du type Cole-Cole /103/. En particulier,

on peut expliquer pourquoi les diagrammes de Cole et Cole ont la forme de portions de cercles dont les équations sont obtenues en remplaçant (11) par la relation :

$$\varepsilon' - j\,\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\theta}} \quad , \text{ avec} \quad 0 < \theta < 1 \tag{12}$$

on trouve :

$$(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_\infty + \varepsilon_s}{2})^2 + (\varepsilon'' - \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_s}{2} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2}\theta)^2 = \varepsilon_\infty^2 + \frac{1}{\cos^2 \frac{\pi}{2}\theta} (\frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_s}{2})^2$$

On a vu plus haut que :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon''} = \frac{\Delta C}{C \operatorname{tg} \delta}$$

or d'après (12)

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon''} = \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\theta} \sin \frac{\pi}{2}\theta}{(\omega\tau)^{1-\theta} \cos \frac{\pi}{2}\theta}$$

d'où la conductivité :

$$\sigma \alpha \frac{1}{\omega\tau} = \left(\frac{\Delta C}{C \operatorname{tg} \delta} \cos \frac{\pi}{2}\theta - \sin \frac{\pi}{2}\theta \right)^{\frac{1}{1-\theta}} \tag{13}$$

Avec $\theta = 0$ la formule ci-dessus se réduit à la formule (10), laquelle n'est valable rigoureusement que dans le cas idéal où le temps de relaxation a une valeur unique.

3.1.2. - INFLUENCES DE LA DIFFUSION THERMIQUE DES PORTEURS DE CHARGE ET DES ETATS DE SURFACE

L'expérience montre que la capacité statique C_s ($= \varepsilon_s C_o$) peut varier avec l'intensité d'irradiation ainsi qu'avec la température (ε_∞ restant à peu près constante). Ces variations ont été attribuées à un phénomène de diffusion thermique des porteurs de charge /104, 105/, ou à la présence d'états de surface /73/.

3.1.2.1. - Influence de la diffusion

Lorsqu'on applique un champ électrique continu à un photoconducteur, il y a afflux de charges à la surface de sorte que le champ appliqué soit neutralisé. Cependant ces charges ne peuvent pas rester en surface car l'agitation thermique les fait diffuser ; il en résulte que le champ interne n'est pas nul au voisinage de la surface.

Kallman et Jaffe /106/ ont défini une longueur effective (λ_e) telle que la chute de potentiel (V) dans le matériau est égale à $\lambda_e \cdot E_{cs}$, E_{cs} étant le champ électrostatique juste en dessous de la surface.

La charge d'espace par unité de surface s'écrit alors :

$$Q_{cs} = \varepsilon_o \varepsilon_\phi E_{cs} = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_\phi}{\lambda_e} V$$

d'où la capacité de charge d'espace

$$C_{cs} = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_\phi}{\lambda_e}$$

Pour tenir compte du fait que dans les composés pulvérulents du type ZnS, les régions de charge d'espace ont une résistivité élevée /107/, on associe en série les capacités C_{cs} et C_Λ ($= \varepsilon_o \varepsilon_\Lambda / d_\Lambda$). La capacité équivalente représente alors la capacité statique par unité de surface de l'ensemble isolant-photoconducteur. Elle s'écrit

$$C_s = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_\Lambda}{d_\Lambda + \frac{\varepsilon_\Lambda}{\varepsilon_\phi} \lambda_e} \qquad (14)$$

et varie dans le même sens que celle observée expérimentalement.

L'énergie mise en jeu par la diffusion est de l'ordre de kT (1/40 eV à 300 K) ; aussi dans les poudres, ce phénomène est presque toujours masqué par la présence de barrières de potentiel dont la hauteur est de l'ordre de l'électron-volt. De telles barrières sont dues en particulier aux états de surface et selon Marti /73/ sont responsables des variations de C_s.

C'est cette dernière hypothèse que nous retiendrons pour interpréter nos résultats.

3.1.2.2. - Influence des barrières de surface

Un (Zn,Cd)S est généralement de type n et la barrière de potentiel due aux états de surface correspond le plus souvent à une charge d'espace positive. Admettons, pour simplifier, que celle-ci soit dominée par des donneurs, tous ionisés et non compensés, dont la densité N_d est constante dans la barrière (barrière de Schottky).

Dans ces conditions l'équation de Poisson (équation a.19 , appendice A), qui détermine le potentiel V(z) en chaque point de la barrière supposée plane, peut s'écrire :

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = - \frac{e N_d}{\varepsilon_o \varepsilon} \qquad (15)$$

avec pour conditions aux limites : $V(0) = V_o$ et $\left(\frac{dV}{dz}\right)_{z=L} = 0$

L désignant la largeur de la barrière (voir la figure A2, appendice A).
La solution de (15) s'écrit :

$$V(z) = -\frac{1}{2} \frac{e N_d}{\varepsilon_o \varepsilon} z^2 + \frac{e N_d}{\varepsilon_o \varepsilon} Lz + V_o \qquad (16)$$

Az = L, V(L) = 0 et d'après (16) :

$$L = \sqrt{\frac{2 \varepsilon_o \varepsilon |V_o|}{e N_d}} \qquad (17)$$

D'autre part, la charge capturée sur la surface est (par unité de surface) :

$$Q_o = - e N_d L \qquad (18)$$

En différenciant (18) par rapport à V_o, et compte tenu de (17), on définit la capacité de barrière par unité de surface :

$$C_b = \frac{dQ_o}{dV_o} = \sqrt{\frac{\varepsilon_o \varepsilon e N_d}{2 |V_o|}} = \frac{\varepsilon_o \varepsilon}{L} \qquad (19)$$

Comme dans le cas de la diffusion, et pour la même raison, on peut

rendre compte, au moins qualitativement, des variations de la capacité statique en associant en série la capacité de l'isolant et celle de la barrière.

Lorsque le matériau est excité par un rayonnement ionisant, celui-ci peut :

- provoquer l'ionisation de donneurs profonds,
- vider des accepteurs pleins d'électrons,
- créer des trous libres qui migrent dans la barrière et y sont piégés.

Dans tous les cas, dans la barrière, tout se passe comme si N_d était augmenté. Comme la hauteur de la barrière ne peut que diminuer ou rester constante, il en résulte une diminution de L et, par suite, une augmentation de C_b et de C_s ($C_s = C_b C_\Lambda / C_b + C_\Lambda$).

Par ailleurs, une élévation de la température peut entraîner une diminution du nombre de trous piégés dans la barrière et une augmentation de la longueur de diffusion des trous libres. Il en résulte alors un élargissement de la barrière et, par conséquent, une diminution de C_b et C_s.

Remarque : Lorsqu'une électrode métallique est en contact avec un semi-conducteur dépourvu d'état de surface, il se forme dans ce dernier (près de la surface de contact) une barrière de potentiel dont la hauteur est égale à la différence ($W_M - W_{SC}$) des travaux de sortie de l'électron hors du métal et du semi-conducteur. Mais lorsqu'il y a des états de surface en densité suffisante, ceux-ci jouent le rôle d'écran électrostatique qui protège le semi-conducteur contre les influences électriques extérieures, de sorte qu'en général la barrière de surface due à ces états n'est pratiquement pas perturbée /108/.

3.2. - INFLUENCE DU RAYONNEMENT INFRAROUGE (OU ROUGE) SUR LES EFFETS PHOTODIELECTRIQUES DANS (Zn, Cd)S : RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.2.1. - METHODE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

a) L'étude des propriétés photodiélectriques des sulfures pulvérulents et celle de leurs modifications par une excitation secondaire , revient à étudier l'angle de perte D ($= \operatorname{tg}\delta$) et la capacité C ($= \varepsilon' C_o$) d'une cellule formée par un condensateur plan dont le diélectrique est le sulfure enrobé dans un isolant. Les électrodes du condensateur sont constituées l'une par une plaquette métallique en contact thermique avec la queue d'un cryostat, et l'autre par un verre conducteur transparent.

D'après (2) et (3) on peut écrire

$$D = \operatorname{tg}\delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}$$

ce qui permet de voir que dans un domaine de dispersion déterminé, le maximum de l'angle de perte se situe à

$$\omega_M = \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}} \frac{1}{\tau}$$

Si donc τ varie en fonction d'un paramètre physique quelconque, on doit observer un déplacement de ce maximum dans le même sens que celui de $\varepsilon''(\omega)$.

En particulier, dans le cas d'un effet photoconducteur une augmentation ou une diminution de σ se traduit par un déplacement du maximum de D vers les hautes ou les basses fréquences.

Les variations de C_s (et donc de ε_s) signalées précédemment entraînent des variations de ω_M. Mais nous verrons dans ce qui suit que celles-ci

sont faibles ($\delta\omega_M/\omega_M \simeq$ qq %) comparativement aux variations de ω_M dues aux modifications de la photoconductivité.

b) Le montage expérimental utilisé est décrit au chapitre 2 (par. 2.2.2. et figure 2.3). Seul le générateur de rayons X était remplacé par un autre tube CGR dont la tension d'alimentation (redressée) pouvait varier de 65 kV à 90 kV et l'intensité cathodique de 0,05 à 3 mA.

La cellule était placée dans le cryostat et connecté à un pont de Schering (Général Radio type 716 C) permettant de mesurer simultanément la capacité de la cellule et l'angle de perte. La tension de mesure était fournie par un générateur de fréquences variables de 70 Hz à 100 kHz.

c) Les sulfures étudiés étaient des $(Zn_5,Cd_5)S/Mn$ choisis en raison de leur bon renforcement infrarouge. Ces produits avaient des provenances diverses mais les résultats trouvés avec chacun d'eux étaient qualitativement identiques. Nous nous contenterons donc ici de présenter les résultats obtenus avec le produit G510 dont nous avons étudié la luminescence dans le précédent chapitre.

3.2.2. - EFFETS PHOTODIELECTRIQUES SOUS IRRADIATION X SEULE

a) A la température ambiante le sulfure présente un domaine de dispersion dans l'obscurité, à basse fréquence. Ce domaine plutôt gênant qu'intéressant est très sensible à la température et disparaît presque complètement à partir de 250 K.

Sous excitation X et à la même température (300 K), l'étude de l'angle de perte (D) en fonction de la fréquence fait apparaître un domaine photodiélectrique. On peut voir sur la figure 3.4 que le maximum de D se déplace nettement vers les hautes fréquences lorsque l'intensité X (I_X) croît. Il s'agit donc d'un domaine ayant un caractère photoconducteur. Ceci est confirmé par l'étude de l'angle de perte après suppression de l'excitation X.

On peut voir en effet sur la figure 3.5 que la conductivité décline rapidement au cours des cinq premières minutes qui suivent la coupure des rayons X (le maximum de D se déplace de $\omega > 100$ kHz à $\omega \simeq 1$ kHz), elle

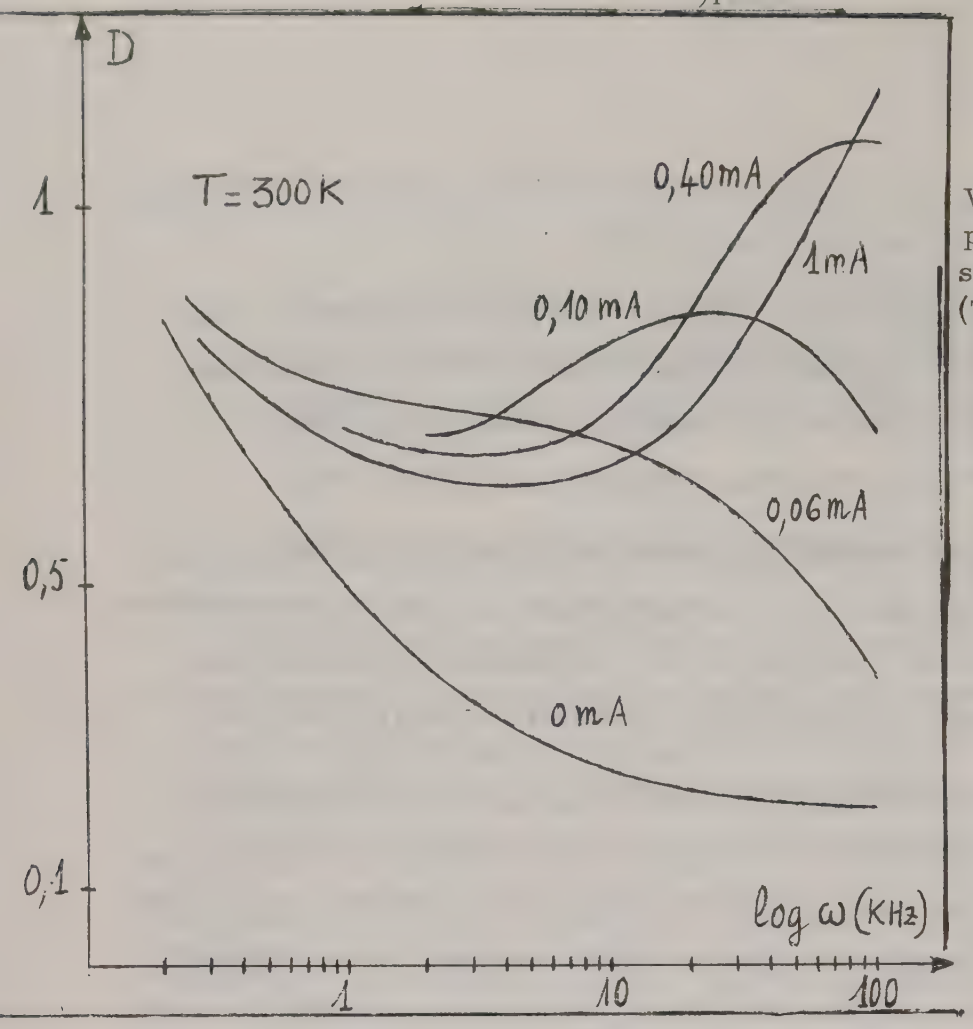


Figure 3.4.

Variations de l'angle de perte à différentes intensités d'excitation X (T = 300 K)

V_X = 65 kV

I_X (en mA) = 0 - 0,06 - 0,10 0,40 - 1.

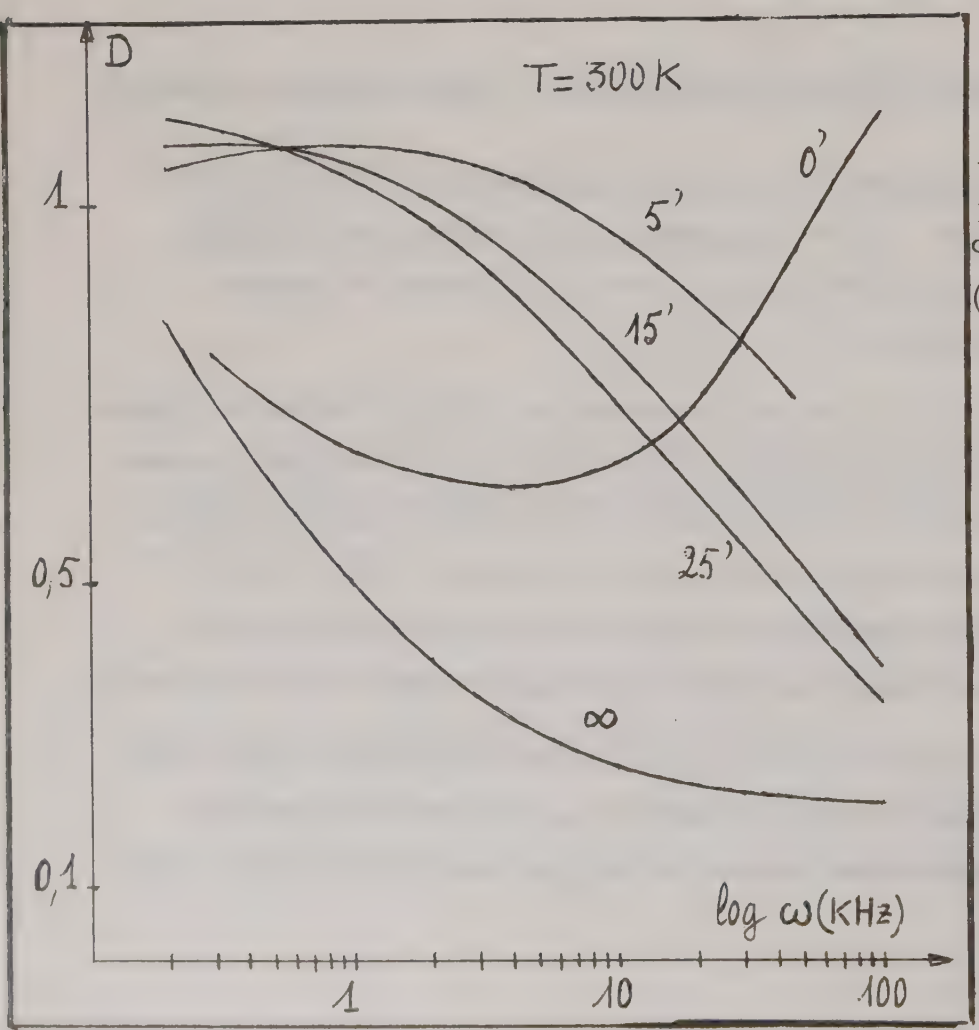


Figure 3.5.

Variations de l'angle de perte à différents moments du déclin.

(la courbe à t = 0 correspond à la courbe notée 1 mA sur la figure 3.4.)

diminue ensuite beaucoup plus lentement.

La figure 3.6 montre les diagrammes de Cole et Cole sous excitation X et après l'excitation, avec comme paramètre respectif la fréquence ω et le temps de déclin (les deux diagrammes étant presque les mêmes, nous les avons représentés par le même cercle). On note que ce sont des arcs de cercle dont les centres se situent en dessous de l'axe des ε' ; l'angle $\frac{\pi}{2}\theta$ ($\simeq 38°$) caractérise la dispersion des temps de relaxation τ. On constate en outre que la capactié $C (= \varepsilon' C_o)$ varie relativement peu.

b) Des mesures analogues aux précédentes ont été faites à 80 K. Comme à 300 K, l'étude de l'angle de perte en fonction de la fréquence révèle l'existence d'un domaine photoconducteur. On peut voir en effet, sur la figure 3.7, qu'une augmentation de l'intensité X provoque un déplacement important du maximum de D vers les hautes fréquences.

Mais, contrairement à ce qui se passe à la température ambiante, la conductivité σ diminue très lentement à la suppression des rayons X. Dans le cas du déclin, représenté sur la figure 3.8, le maximum de l'angle de perte s'est déplacé de 25 kHz à 20 kHz environ dans les 25 premières minutes qui suivent l'arrêt de l'excitation.

Notons que la capacité C diminue aussi très lentement après la suppression des rayons X (voir la figure 3.10).

Le diagramme de Cole et Cole, déterminé en prenant la fréquence ω comme paramètre, est présenté sur la figure 3.6. On remarque que la dispersion des temps de relaxation est à peu près la même à 80 K ($\frac{\pi}{2}\theta \simeq 38°$) qu'à 300 K, ainsi que la valeur de ε_∞ ; par contre ε_s change notablement entre ces deux températures.

c) En maintenant constante l'excitation, nous avons étudié les variations de l'angle de perte en fonction de ω, à différentes températures. Les mesures étaient faites en réchauffant ou en refroidissant l'échantillon sans qu'apparaissent des différences significatives. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 3.9, on peut noter qu'entre 80 K et 300 K le

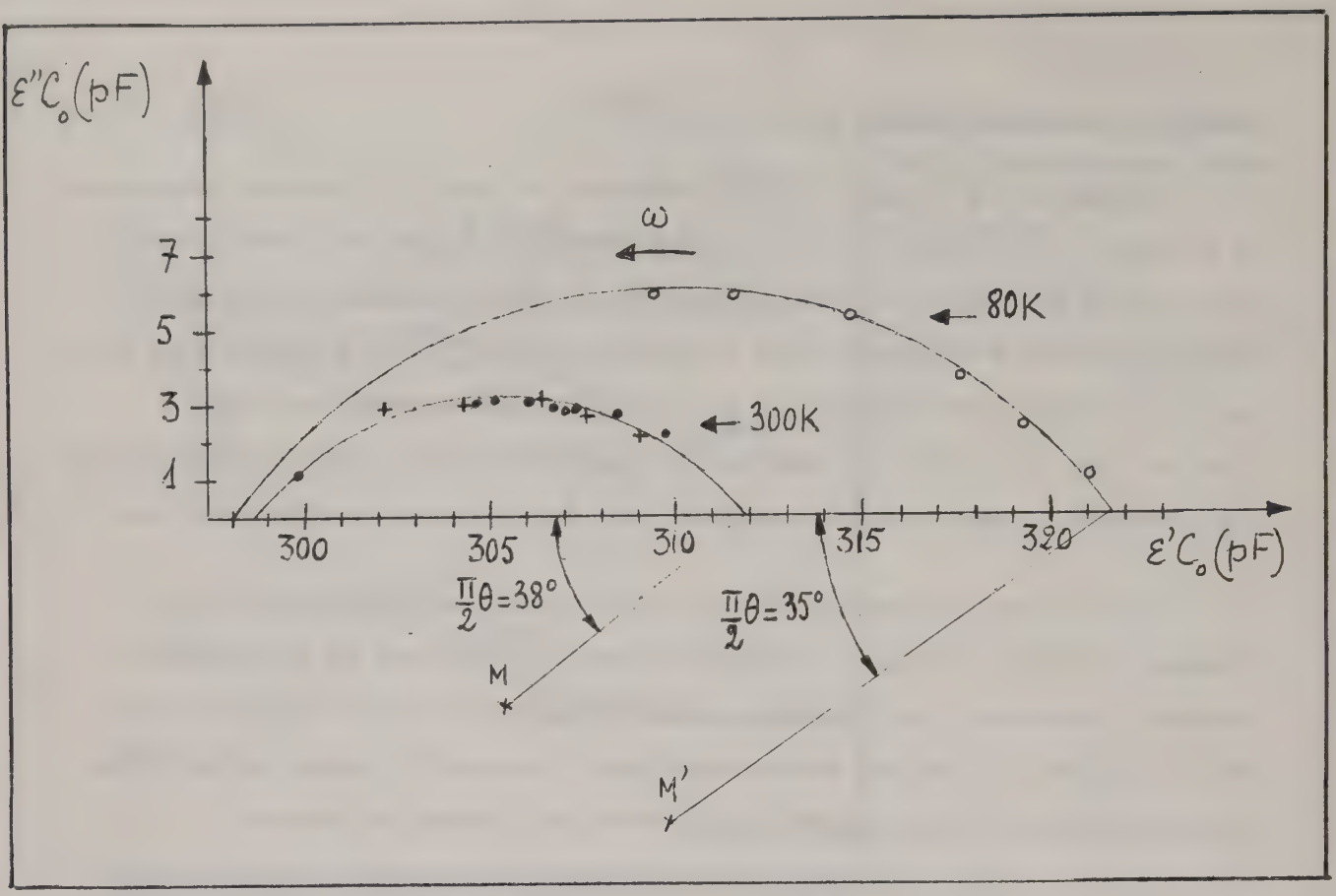


Figure 3.6

Diagrammes de Cole et Cole :

+ sous excitation X à 300 K (paramètre : ω)

o sous excitation X à 80 K (paramètre : ω)

• après excitation X à 300 K et 2 kHz (paramètre : temps de déclin)

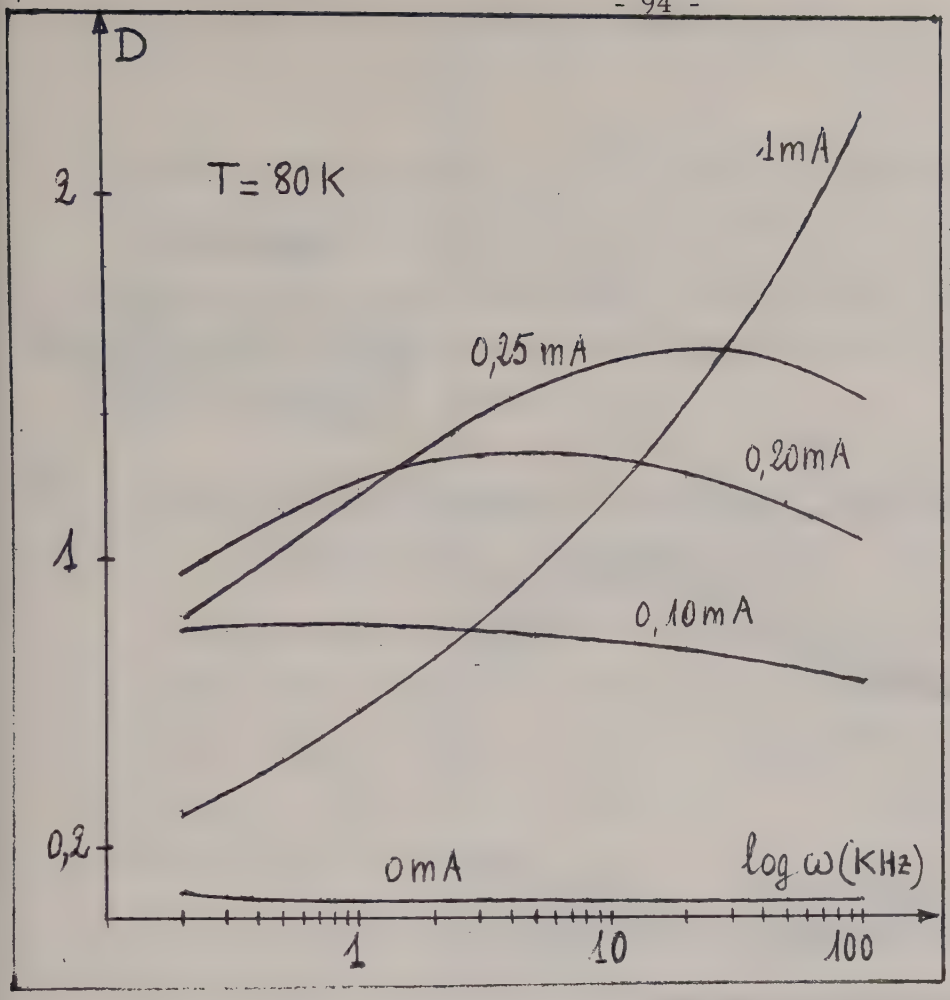


Figure 3.7

Variations de l'angle de perte à différentes intensités d'excitation X (T = 80 K)

V_X = 65 kV

I_X (mA) = 0 - 0,10 - 0,20 - 0,25 - 1.

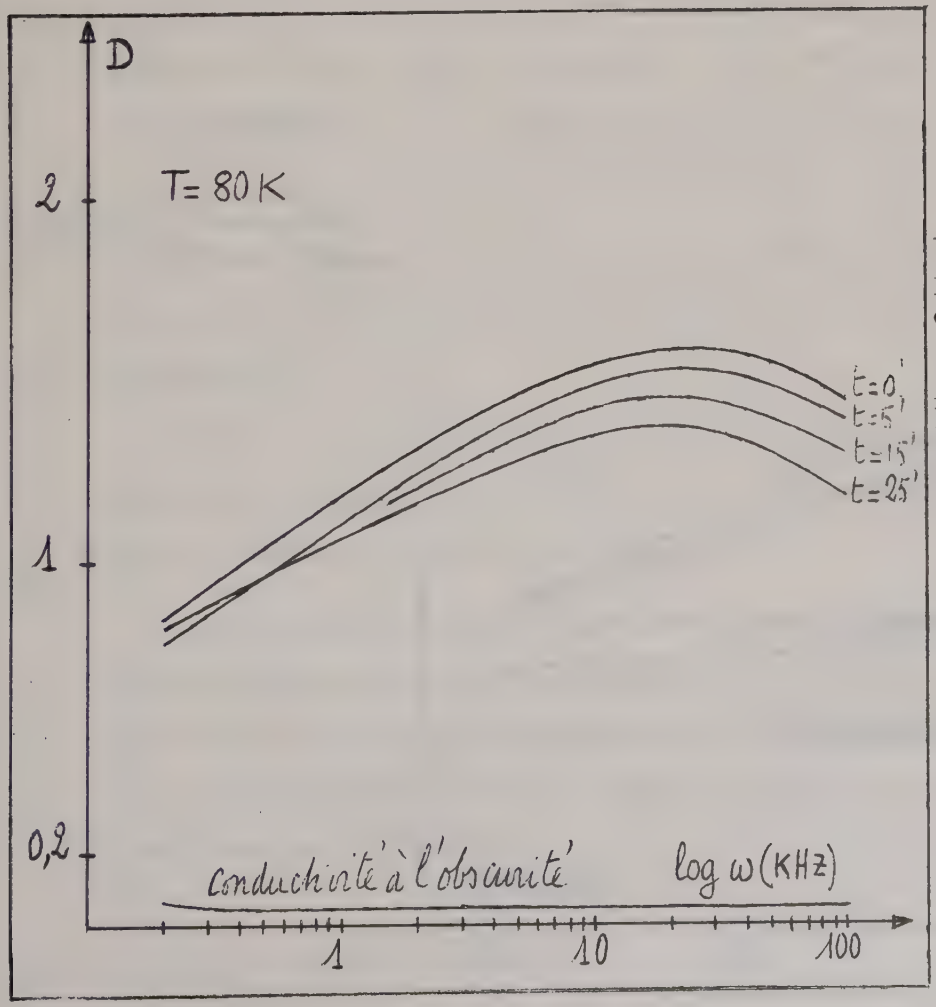


Figure 3.8

Variations de l'angle de perte à différents moments du déclin. (T = 80 K)

(la courbe à t = 0' est obtenue avec V_X = 65 kV et I_X = 0,30 mA)

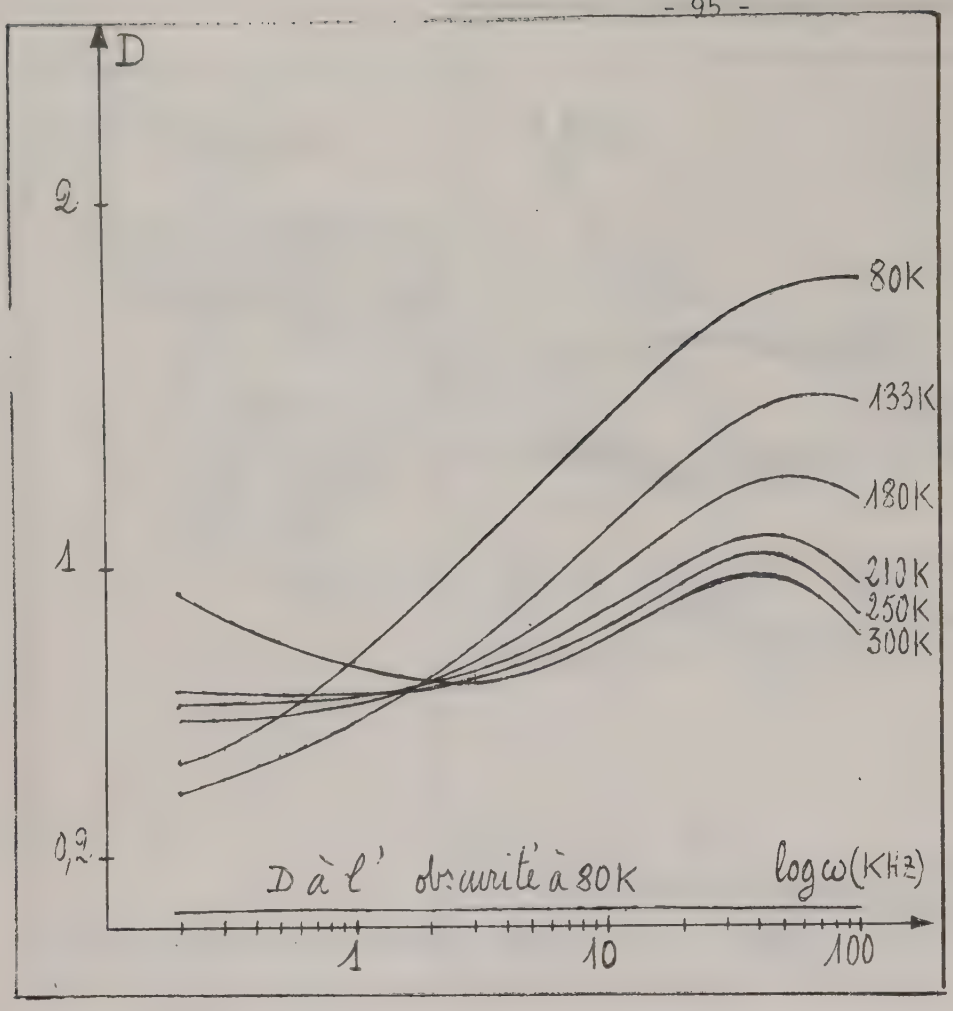


Figure 3.9

Variations de l'angle de perte à différentes températures et excitation X constante.

(V_X = 70 kV ; I_X = 0,2 mA)

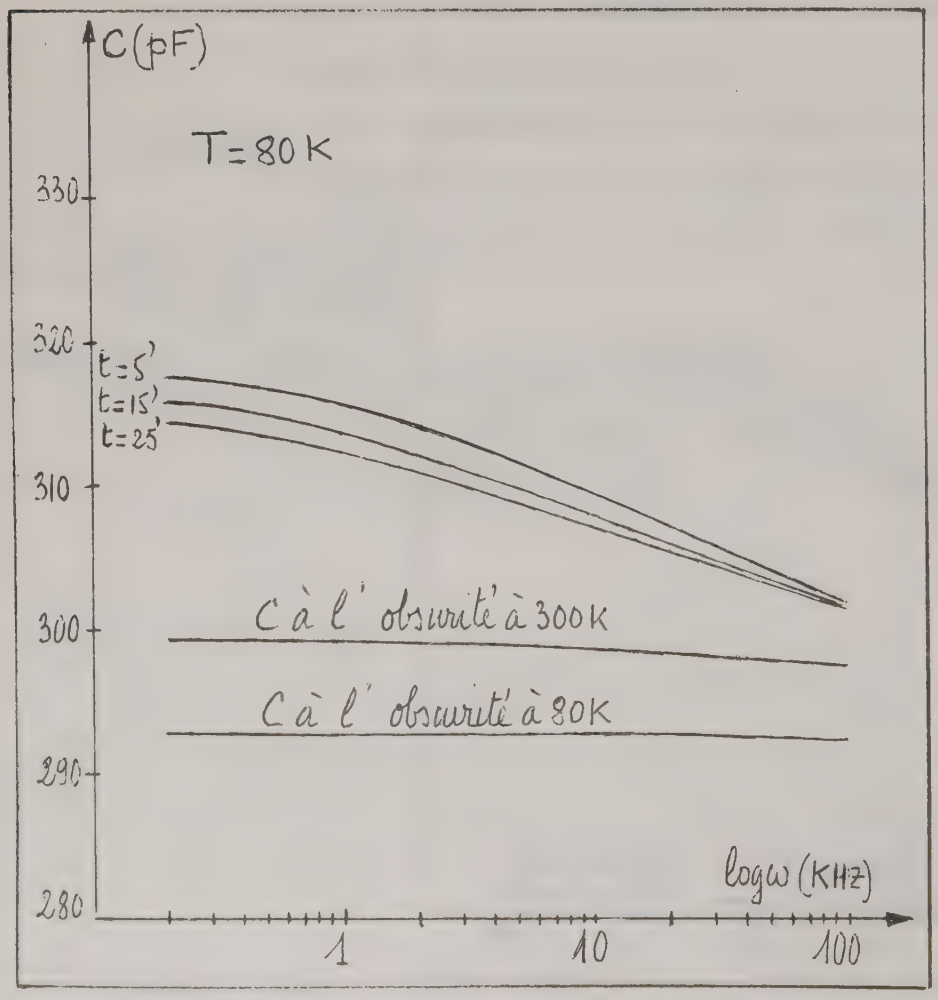


Figure 3.10

Variations de la capacité C à différents moments du déclin.

maximum de D se déplace de 40 à 60 kHz vers les basses fréquences. Ceci voudrait dire que la photoconductivité diminue quand la température augmente ; alors que, la probabilité de dépiégeage augmentant avec la température comme exp (- E/kT), on s'attendrait à priori à une croissance de celle-ci.

3.2.3. - EFFETS PHOTODIELECTRIQUES EN PRESENCE D'UN RAYONNEMENT RENFORCATEUR

Nous venons de voir (avec le produit G 510) que les $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ à renforcement possèdent un domaine de photoconductivité entre 300 K et 80 K (du moins en ce qui concerne les matériaux étudiés). Nous montrons ci-dessous l'influence d'un rayonnement renforcateur (de 0,80 μ) sur ce domaine photodiélectrique.

a) A 300 K et sous excitation X d'intensité constante, une augmentation de l'intensité (I_S) du rayonnement secondaire entraine un déplacement du maximum de D vers les basses fréquences et, simultanément, un écrasement important de ce maximum (voir la figure 3.11).

La diminution de la conductivité est encore plus nette à 250 K (voir la figure 3.12) car le domaine de conductivité à l'obscurité est très atténué.

A la suppression du rayonnement secondaire, la conductivité et le maximum de l'angle de perte retournent lentement à leur valeur initiale (voir la figure 3.13).

A 80 K le rayonnement secondaire ne produit pas de variation de la conductivité (voir la figure 3.14), on observe seulement une diminution du maximum de D, c'est-à-dire de ε_s.

Les résultats ci-dessus montrent qu'un rayonnement renforçateur agit sur la photoconductivité (déplacement du maximum de D) et sur la capacité de barrière (variation de ε_s) ; les variations de ces grandeurs sont prépondérantes l'une par rapport à l'autre selon la température à laquelle est porté le sulfure.

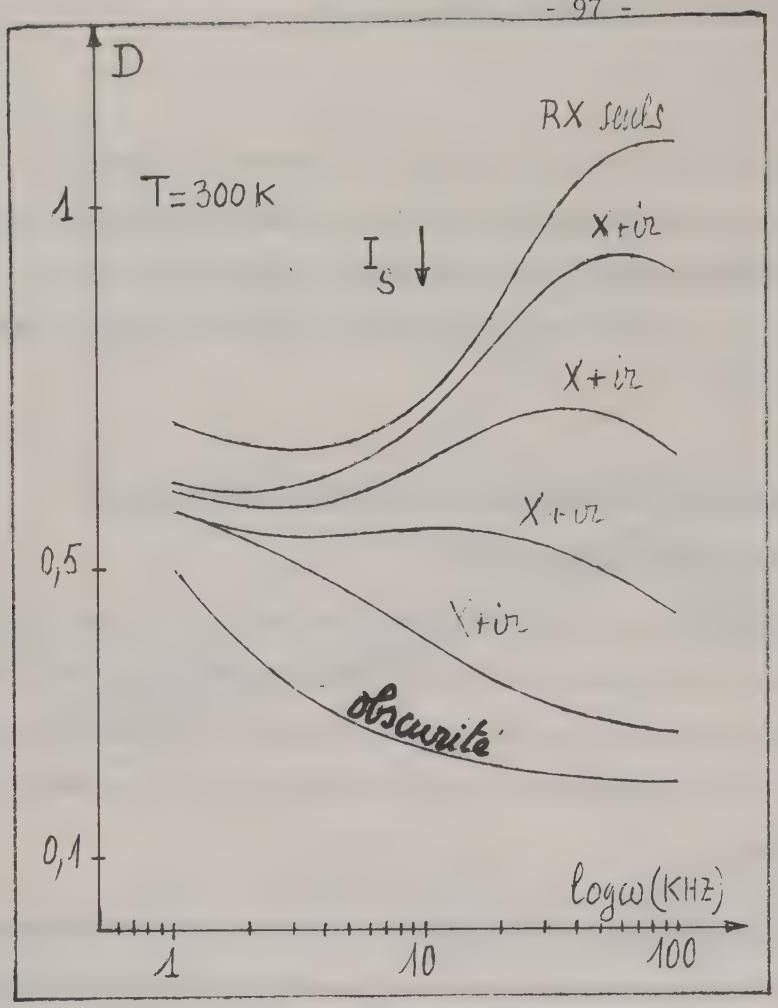


Figure 3.11

Variations de l'angle de perte à I_X constante et pour différentes valeurs de I_S

T = 300 K

(V_X = 70 kV ; I_X = 0,3 mA)

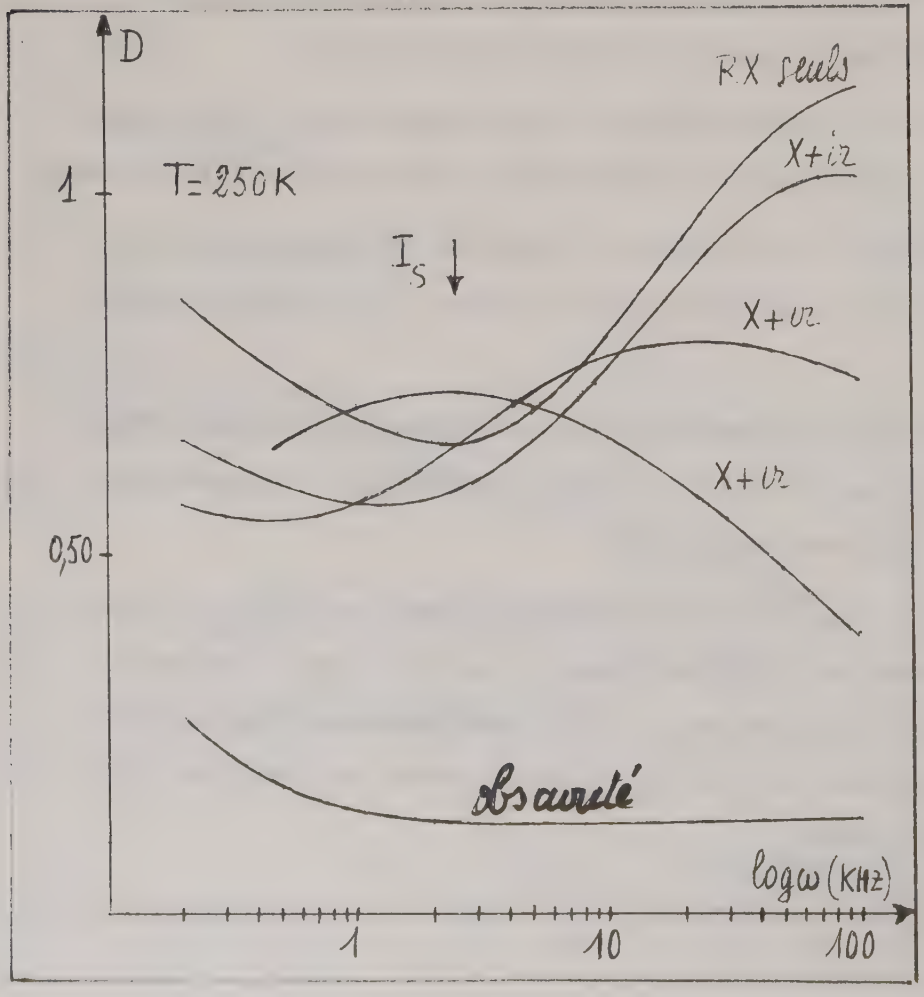


Figure 3.12

Variations de l'angle de perte à I_X constante et pour différentes valeurs de I_S

T = 250 K

(V_X = 70 kV ; I_X = 0,3 mA)

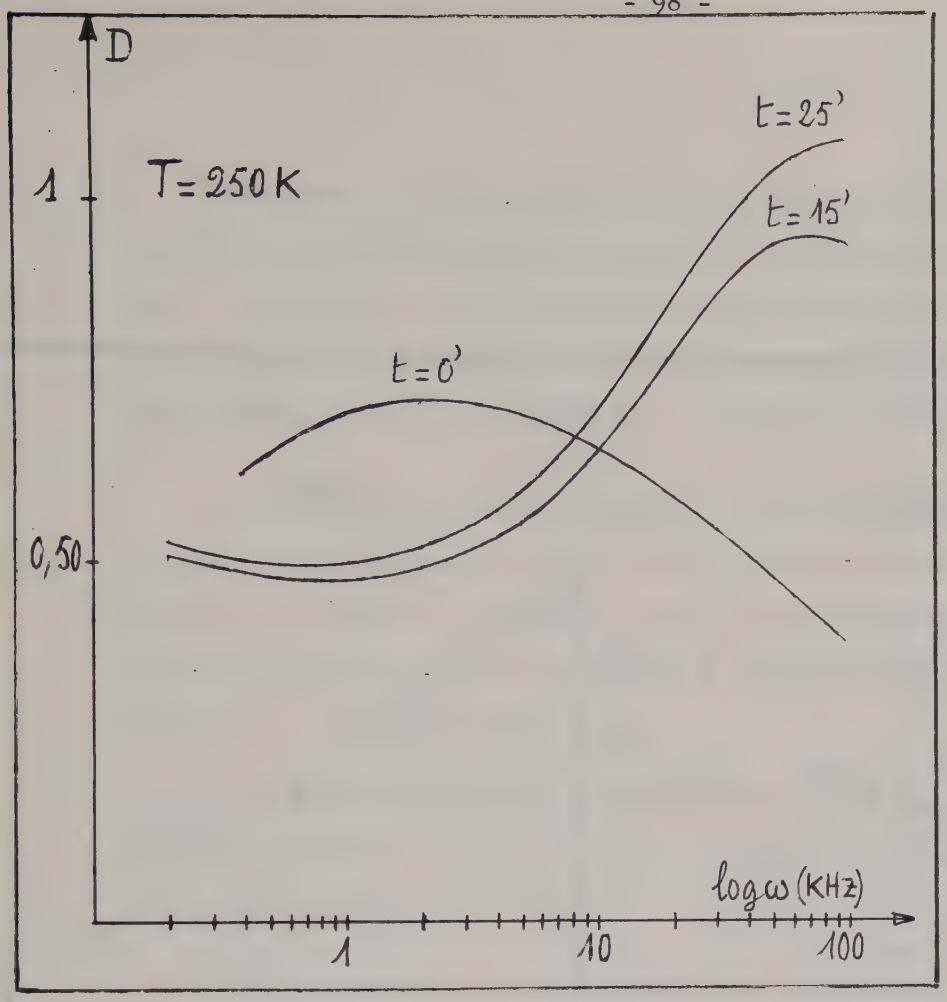


Figure 3.13

Evolution de la conductivité et de l'angle de perte après suppression de l'infrarouge

T = 250 K

(V_X = 70 kV ; I_X = 0,3 mA)

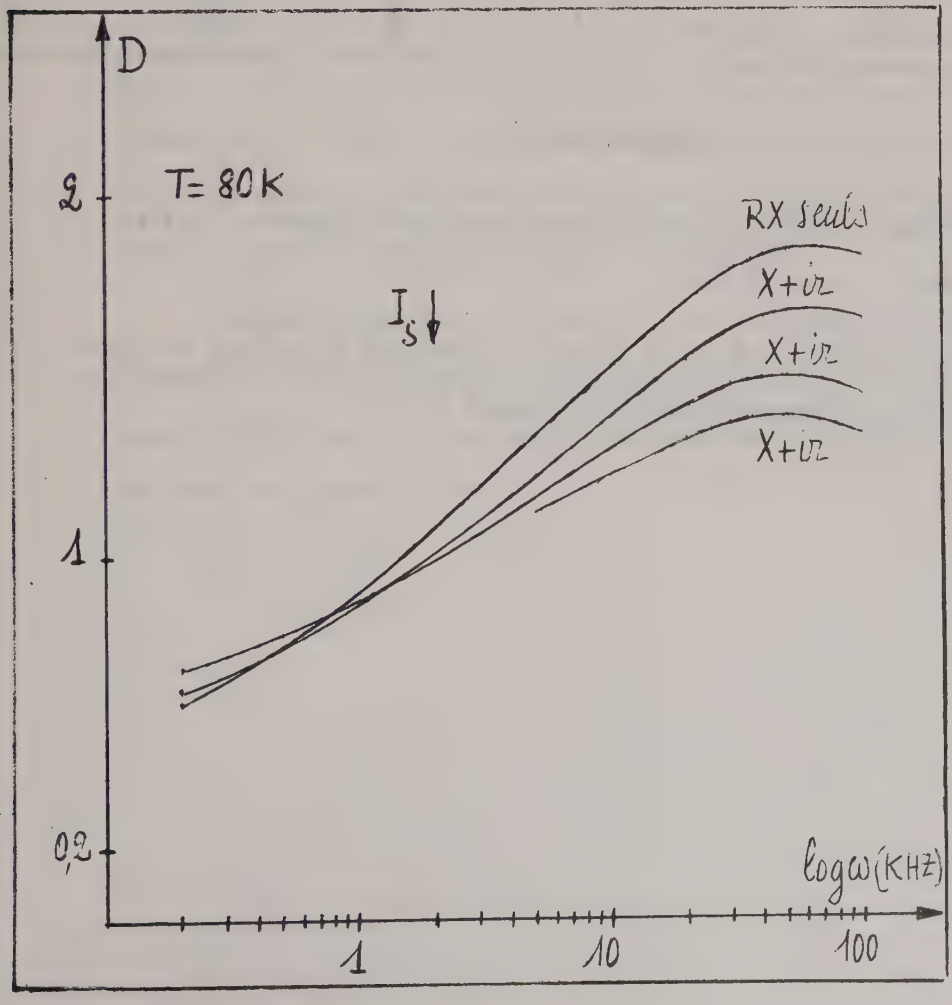


Figure 3.14

Variations de l'angle de perte à I_X constante et pour différentes valeurs de I_S

T = 80 K

(V_X = 70 kV ; I_X = 0,3 mA)

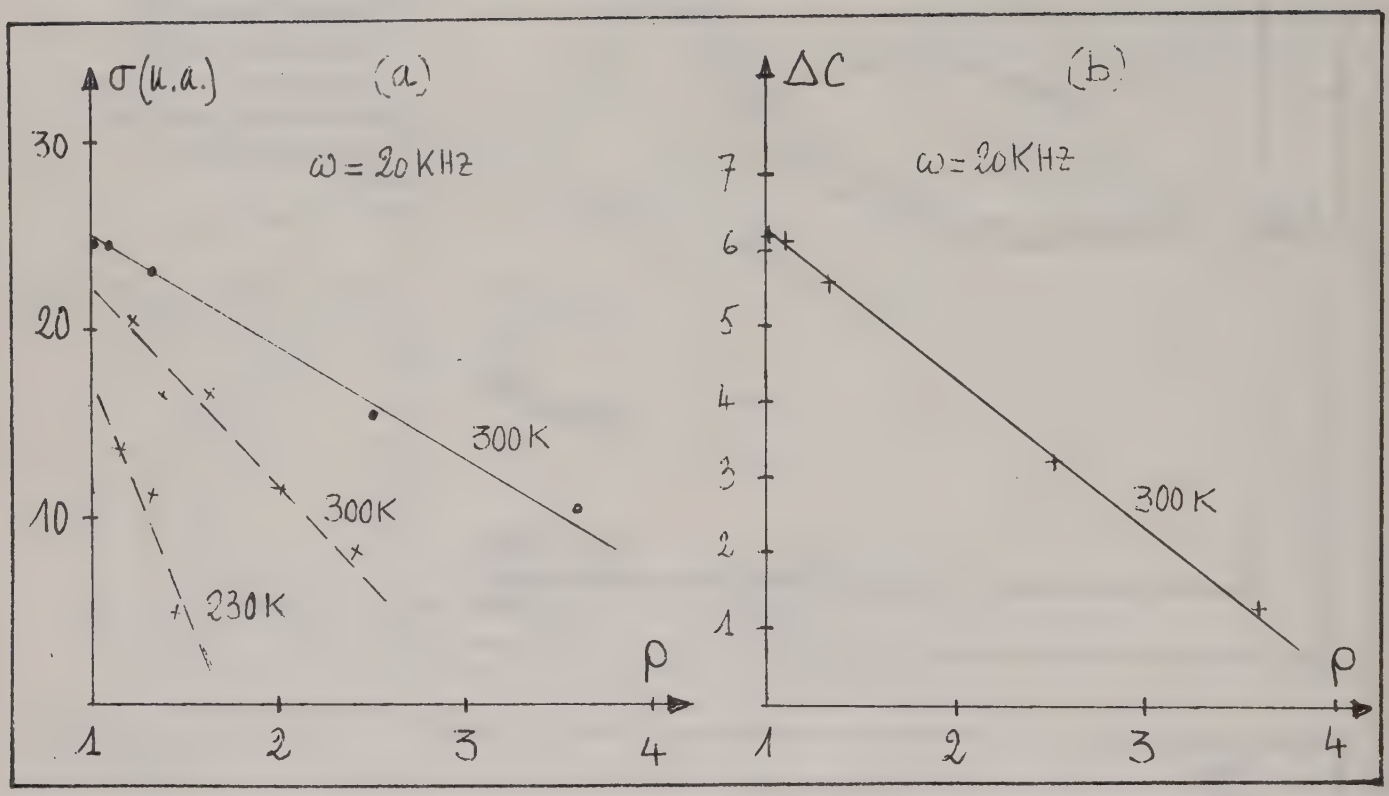


Figure 3.15

Correspondance entre le coefficient de renforcement ρ et la conductivité σ (a) et entre ρ et Δ C (b).

(les courbes hachurées de la figure (a) ont été obtenues avec un $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ différent du produit G 510)

On notera que les variations de la photoconductivité ne se produisent nettement qu'aux températures où le renforcement de l'émission Mn est élevé. Nous avons vu en effet (au chapitre 2) que sous excitation X le coefficient ρ augmentait avec la température de 80 K à environ 300 K (par exemple : ρ = 1,50 à 80 K, ρ = 5 à 250 K, ρ = 7 à 300 K).

b) Nous avons tenté de lier les variations de la photoconductivité et celles du coefficient de renforcement. Dans ce but la conductivité était calculée à l'aide de la relation (10) ; les conditions d'utilisation de cette formule approchée étant supposées à peu près réalisées en excitation X et avec ω= 20 kHz /109/.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 3.15. On constate que les quantités ΔC et σ sont des fonctions décroissantes de ρ et approximativement linéaires.

En conclusion, le renforcement de l'émission Mn est accompagné d'une extinction de la photoconductivité : le rayonnement renforçateur, en augmentant le nombre de trous libres, modifie les cinétiques de recombinaison et, par suite, entraine une diminution de la densité d'électrons de conduction. Cette diminution de la photoconductivité est à priori un argument en faveur d'un mécanisme de renforcement basé sur l'existence d'une interaction Auger Mn^{2+} - électrons libres.

Notons enfin qu'une diminution de la mobilité des électrons qui expliquerait celle de la photoconductivité est improbable. Nous verrons en effet que l'infrarouge, en agissant sur les barrières de potentiel, tend plutôt à augmenter la mobilité.

CHAPITRE 4

Ce chapitre est consacré principalement au renforcement et à l'effet de mémoire en excitation UV ou visible.

Les variations du rendement lumineux en fonction de l'énergie de ces rayonnements primaires sont d'abord analysés en l'absence d'infrarouge (partie 4.1).

Les modifications de ce rendement en présence de l'infrarouge sont ensuite présentées et discutées (partie 4.2).

Enfin on expose comment on peut rendre compte des divers résultats expérimentaux en admettant l'un ou l'autre des mécanismes envisagés en excitation X, et en prenant en compte les barrières de surface ou internes dues aux défauts étendus.

4.1 - EXCITATION DE LA LUMINESCENCE DES (Zn, Cd)S/Mn PAR LE RAYONNEMENT ULTRAVIOLET OU VISIBLE ET RENDEMENT LUMINEUX

4.1.1. - SPECTRES D'EXCITATION

Rappelons que les sulfures de zinc-cadmium activés par le manganèse présentent une ou deux bandes d'émission principales : la bande Mn et, lorsque la concentration de manganèse n'est pas trop élevée, la bande SA (voir par exemple les spectres d'émission sur les figures 2.10 et 2.11).

La figure 4.1 montre le spectre d'excitation de l'émission Mn d'une poudre de ZnS contenant environ 2.10^3 ppm de manganèse. On distingue six bandes :

- cinq d'entre elles correspondent aux transitions de l'état fondamental $\left[{}^6A_1({}^6S)\right]$ de l'ion Mn^{2+} vers ses cinq premiers états excités $\left[{}^4T_1({}^4G)\right.$ à $\left.{}^4E({}^4D)\right]$,

- la sixième, qui est beaucoup plus intense que les précédentes, se situe au voisinage de l'absorption fondamentale du réseau ; nous en donnerons une interprétation plus loin.

La figure 4.2 présente le spectre d'excitation de l'émission SA d'une poudre de ZnS contenant approximativement 10^2 ppm de manganèse. On remarque deux bandes :

- l'une, qui se trouve à la limite de l'absorption fondamentale ($\simeq 3,65$ eV), correspond à des transitions BV → BC (suivies de la capture des trous par des centres SA), ou, éventuellement, à la transition π (voir au par. 1.2.1.2),

- l'autre, qui apparaît faiblement vers 3,5 eV, se rapporte à l'absorption caractéristique du centre SA.

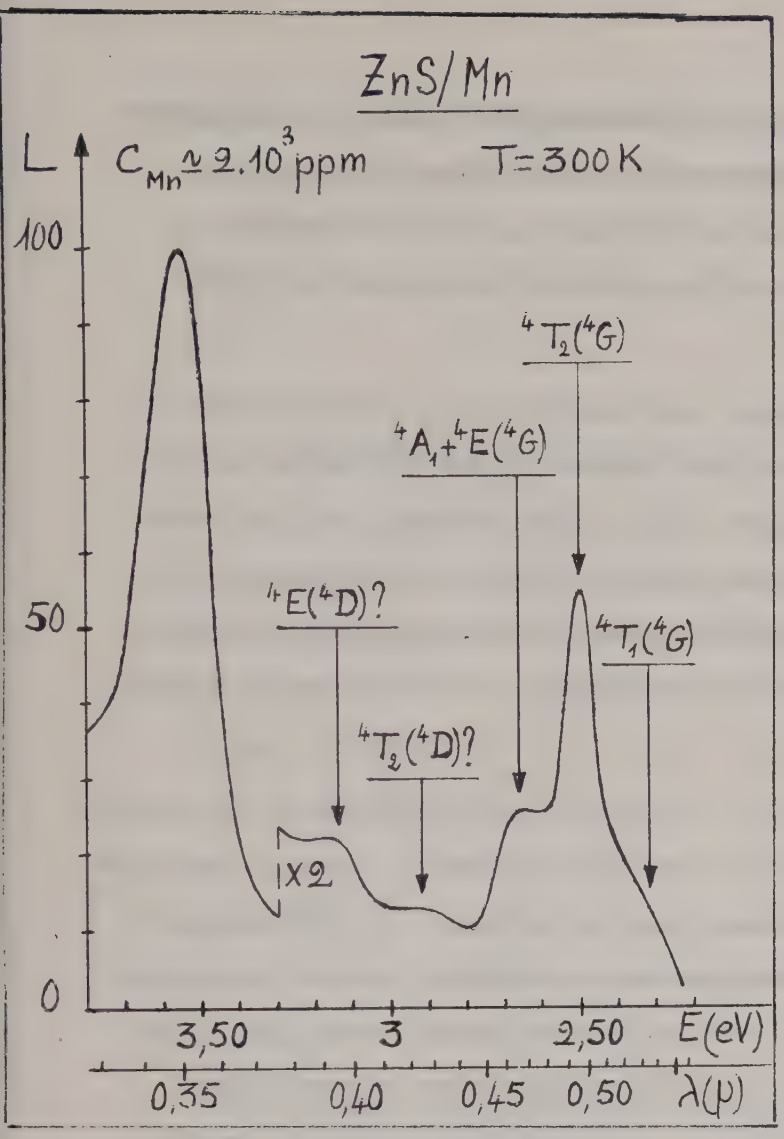


Figure 4.1 : Spectre d'excitation de l'émission Mn d'un ZnS contenant 2.10^3 ppm de Mn.

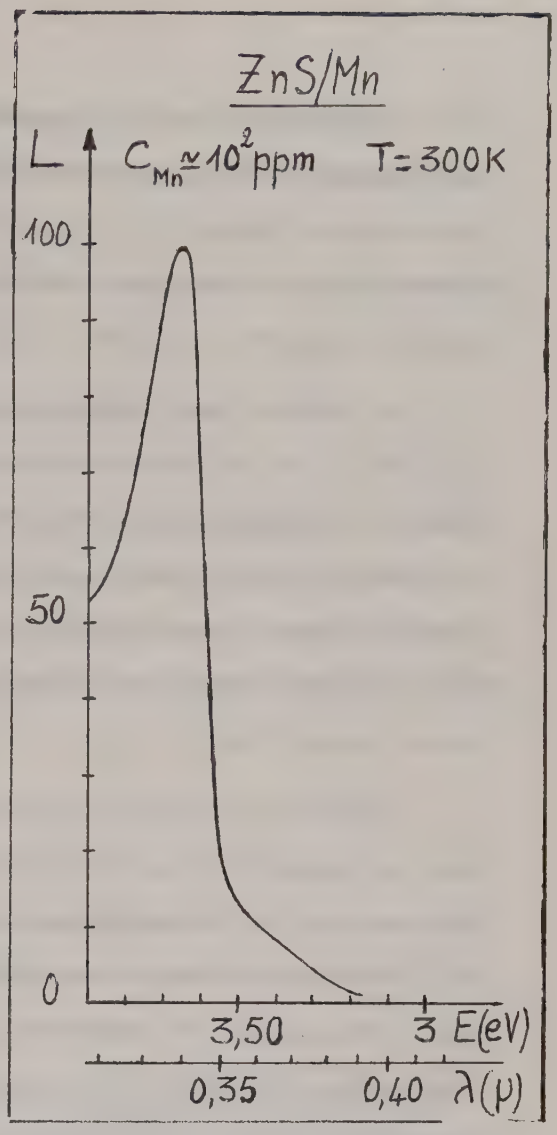


Figure 4.2 : spectre d'excitation de l'émission SA d'un ZnS contenant 10^2 ppm de Mn.

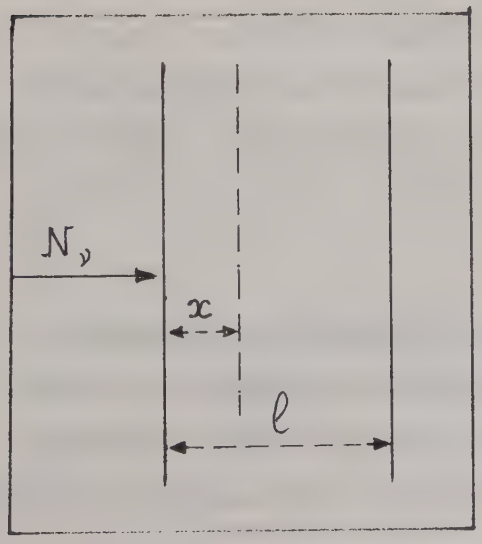


Figure 4.3

L'introduction de pourcentages croissants de Cd dans ZnS provoque une diminution du gap et un déplacement corrélatif des deux spectres d'excitation (Mn et SA) vers les faibles énergies, à l'exclusion des bandes caractéristiques de l'ion Mn^{2+} (comparer les spectres à 300 K sur les figures 4.1, 4.9a, 4.12).

De même, une augmentation ou une diminution de la température entraîne un déplacement de chacun des spectres vers les faibles ou les grandes énergies (voir sur la figure 4.12), sans pourtant changer sensiblement la position des bandes du manganèse (voir sur les figures 4.9). Ce déplacement spectral et la variation thermique du gap sont du même ordre de grandeur, quelle que soit la quantité de cadmium contenue dans les sulfures étudiés.

D'après les calculs de Uehara /110/, le pic d'excitation de l'émission Mn, qui apparaît à la limite de l'absorption fondamentale de ZnS, pourrait être attribué à la transition de l'état $^6A_1(^6S)$ à l'état $^4T_1(^4P)$ de l'ion Mn^{2+}. Mais, en fait, cette idée est peu vraisemblable, car les résultats expérimentaux de Kushida et al. /111/ montrent entre autres que s'il en était ainsi, la position du pic devrait être relativement insensible aux changements de la température ; or, c'est le contraire qui est observé. De plus, elle ne permet pas d'expliquer les déplacements spectraux provoqués par l'introduction du cadmium. En conclusion : l'excitation de Mn^{2+}, à l'absorption fondamentale, ne peut résulter que d'un transfert d'énergie.

La possibilité d'un transfert entre des paires donneur-centre A et les ions Mn^{2+} ne peut être retenue, car, dans ce cas, l'extinction de l'émission SA par l'infrarouge devrait être accompagnée d'une extinction de l'émission Mn, et non d'un renforcement de cette dernière comme nous le verrons par la suite (partie 4.2).

Nous admettons donc, à priori, que l'excitation du manganèse s'effectue suivant l'un des mécanismes basés sur le modèle de Kawai et Hoshida /57/ (voir au par. 1.2.2.1.b), et que, par suite, la bande d'excitation se situant à la limite de l'absorption fondamentale correspond :

- soit à la création de paires électron-trou : les trous produits se diffusent et une partie de ceux-ci finissent par être piégés dans les puits de potentiel créés par les ions Mn^{2+},
-soit à la création directe de paires électron libre-trou piégé autour de Mn^{2+}.

4.1.2 - RENDEMENT LUMINEUX

Le rendement lumineux d'un échantillon de luminophore, qui est soumis à un rayonnement UV (ou visible) monochromatique, peut se définir comme étant le rapport (η) de la puissance lumineuse émise par l'échantillon à la puissance UV (ou visible) reçue par celui-ci. Pour une bande d'émission déterminée on peut écrire :

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{\mathcal{N}_\nu} \quad \frac{E_m}{E_\nu} \qquad (1)$$

avec $\mathcal{N}_\nu$ (s^{-1}) : nombre de photons d'énergie E_ν (= $h\nu$)
$\mathcal{L}$ (s^{-1}) : nombre de photons émis dans la bande considérée
E_m : énergie moyenne des $\mathcal{L}$ photons

On peut admettre qu'au voisinage de l'absorption fondamentale chaque photon absorbé crée soit une paire électron-trou (ou un exciton libre), soit une paire électron(trou) libre-accepteur (donneur) ionisé*. Dans ce cas l'expression du rendement est aussi donnée par la relation

$$\eta = A.P. \quad \frac{\mathcal{N}_\nu'}{\mathcal{N}_\nu} \quad \frac{E_m}{E_\nu} \qquad (2)$$

où $\mathcal{N}_\nu'$(s^{-1}) est le nombre de photons absorbés par l'échantillon, P (= $\mathcal{L}/\mathcal{N}_\nu'$) un rendement quantique radiatif pour la bande d'émission considérée et A un coefficient dépendant de l'autoabsorption (A = 1 si celle-ci est négligeable).

---

* Dans certains (Zn, Cd)S/Mn, la proportion de Cd est telle qu'une bande caractéristique de Mn^{2+} se situe au voisinage de l'absorption fondamentale ; dans ce cas un photon absorbé peut aussi exciter directement le manganèse.

D'après (2), l'influence de l'énergie d'excitation sur le rendement η dépend à la fois de la proportion de photons absorbés ($\mathcal{N}_\nu'/\mathcal{N}_\nu$), et du rendement quantique P. Ainsi, par exemple, le profil des spectres présentés au paragraphe précédent est déterminé principalement par le coefficient d'absorption lorsque l'énergie d'excitation est inférieure au gap ; par contre, aux énergies plus élevées on observe une décroissance monotone de l'intensité d'émission qu'on ne peut expliquer que par une diminution de P consécutive à des processus de désexcitation non radiatifs.

L'influence des processus non radiatifs sur les variations spectrales du rendement lumineux sera examinée schématiquement dans ce qui suit, l'autoabsorption étant supposée négligeable.

4.1.2.1 - Création et distribution spatiales des porteurs libres

Considérons un cristal de (Zn, Cd)S ayant la forme d'une plaquette d'épaisseur ℓ, et soumettons-le, perpendiculairement à ses faces, à un faisceau de photons de même énergie $h\nu$ (voir la figure 4.3). Désignons par N_ν ($cm^{-2}.\ s^{-1}$) l'intensité du flux de photons incidents, par α_ν (cm^{-1}) le coefficient d'absorption et par R_ν le coefficient de réflexion. Le nombre $G(x)$ ($cm^{-3}.\ s^{-1}$) de photons absorbés à la distance x de la face par où pénètre le faisceau, est alors donné par la relation

$$G(x,\nu) = \alpha_\nu N_\nu (1-R_\nu) \exp(-\alpha_\nu x) \frac{1+R_\nu \exp\left[-2\alpha_\nu(\ell-x)\right]}{1-R_\nu^2 \exp(-2\alpha_\nu \ell)} \qquad (3)$$

compte tenu des réflexions internes multiples /112/.

Si $\alpha_\nu \ell \gg 1$, on peut négliger les réflexions sur la face opposée ($x = \ell$) à la face de pénétration ; dans ce cas

$$G(x,\nu) = \alpha_\nu N_\nu (1-R_\nu) \exp(-\alpha_\nu x) \qquad (4)$$

On admet que chaque photon absorbé crée (selon son énergie) soit une paire électron-trou, soit une paire électron libre-accepteur ionisé. Le nombre de porteurs libres créés optiquement est alors de :
$G_n(x) = G(x,\nu)$ électrons/cm^3. s.

$G_p(x) = \zeta(\nu) . G_n(x)$ trous/cm^3. s.

avec $\zeta(\nu) = 1$ si $E_\nu > \Delta Eg$ (largeur de la bande interdite)

$\zeta(\nu) = 0$ si $E_\nu < \Delta Eg$

$0 < \zeta(\nu) < 1$ à la limite de l'absorption fondamentale.

A l'équilibre dynamique, les densités locales des électrons et des trous libres (respectivement $n(x)$ et $p(x)$) sont obtenues à partir des équations de continuité (a. 14) de l'appendice A 1.

Déterminons, par exemple, la densité $p(x)$ dans le cas où le cristal est excité bande à bande ($h\nu \gg \Delta Eg$). On suppose pour simplifier que le champ électrique est négligeable en volume, et que l'épaisseur de l'échantillon est elle que $\alpha_\nu \ell \gg 1$. Dans ces conditions $p(x)$ satisfait à l'équation de continuité

$$D_p \frac{d^2p}{dx^2} - \frac{p}{\tau_p} + \alpha_\nu N_\nu (1 - R_\nu) \exp(-\alpha_\nu x) = 0 \qquad (5)$$

où D_p et τ_p sont respectivement le coefficient de diffusion et la durée de vie en volume des trous libres.

Aux recombinaisons qui se produisent au sein même du cristal, s'ajoutent celles qui ont lieu par l'intermédiaire des états de surface et dont l'équation (5) ne tient pas compte. L'influence des recombinaisons en surface sur $p(x)$ est alors introduite par des conditions aux limites qui dépendent des propriétés de la surface et de la charge d'espace adjacente (la largeur de celle-ci est généralement très petite par rapport à l'épaisseur de l'échantillon). Suivant De Voré /113/ ces conditions peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} D_p \left(\frac{dp}{dx}\right)_{x=0} &= S\, p(0) \\ D_p \left(\frac{dp}{dx}\right)_{x=\ell} &= -S p(\ell) \end{aligned} \qquad (6)$$

où $p(0)$ et $p(\ell)$ sont les densités de trous libres aux limites des charges d'espace et du volume, et où S a les dimensions d'une vitesse et est appelé vitesse de recombinaison en surface.

Les relations (6) signifient que le nombre (cm^{-2}. s^{-1}) de recombinaisons en surface est le même que si un courant de diffusion, de densité $\vec{j}_p = e p \vec{S}$, pénétrait dans la charge d'espace et était supprimé une fois arrivé à la surface /114/.

On notera que le taux de recombinaisons en surface dépend de la facilité avec laquelle les électrons et les trous libres sont capturés par les états de surface, le plus lent des deux processus de capture limitant l'autre. Par exemple, dans un matériau de type n où la charge d'espace est positive, les électrons doivent surmonter la barrière de potentiel, ou traverser celle-ci par effet tunnel, avant d'atteindre la surface ; la capture des électrons est, dans ce cas, le processus lent qui contrôle S.

En général, la durée de vie des porteurs libres dépend de leur concentration. Cependant, on peut obtenir grosso modo la forme de la distribution p(x) en admettant que τ_p ne varie pas avec p. La résolution de l'équation (5) est alors simple. La longueur de diffusion des trous étant désignée par L_p ($= \sqrt{D_p \tau_p}$), on trouve :

$$p(x) = \frac{\tau_p \alpha_\nu N_\nu (1-R_\nu)}{1-\alpha_\nu^2 L_p^2} \left[A \exp(x/L_p) + B \exp(-x/L_p) + \exp(-\alpha_\nu x) \right] \qquad (7)$$

avec

$$A = \frac{(S-\alpha_\nu D_p)(D_p/L_p+S)\exp(-\alpha_\nu \ell)+(S+\alpha_\nu D_p)(D_p/L_p-S)\exp(-\ell/L_p)}{(D_p/L_p-S)^2 \exp(-\ell/L_p) - (D_p/L_p+S)^2 \exp(\ell/L_p)} \qquad (8)$$

et

$$B = \frac{(S-\alpha_\nu D_p)(D_p/L_p-S)\exp(-\alpha_\nu \ell)+(S+\alpha_\nu D_p)(D_p/L_p+S)\exp(\ell/L_p)}{(D_p/L_p-S)^2 \exp(-\ell/L_p) - (D_p/L_p+S)^2 \exp(\ell/L_p)} \qquad (9)$$

Le nombre total de trous libres correspondant à p(x) est donné par :

$$\mathcal{P} = \int_0^\ell p(x)\, dx \qquad (10)$$

en utilisant les paramètres sans dimension $Z = \alpha_\nu \ell$, $\lambda = \ell/L_p$ et

$\xi = S\,L_p/D_p$, le calcul de l'intégrale précédente donne :

$$\Phi = \tau_p N_\nu (1-R_\nu) \frac{1-\exp(-Z)}{1+\xi \operatorname{cth}\lambda/2} \left[1 + \frac{\lambda\xi(\lambda \operatorname{cth} \lambda/2 - Z \operatorname{cth} Z/2)}{\lambda^2 - Z^2}\right] \quad (11)$$

La figure 4.4 montre quelques exemples de distributions obtenues avec différentes valeurs de α_ν , S et L_p. On peut voir que l'influence des recombinaisons en surface est d'autant plus importante que le rayonnement incident est plus rapidement absorbé et la longueur de diffusion plus grande.

Remarques

1 - Il est possible de prévoir qualitativement les modifications que subiraient les courbes de la figure 4.4 si τ_p variait avec p. Ainsi par exemple, quand la durée de vie est fonction décroissante de la densité, le maximum des courbes doit être moins aigu ; on s'attend aussi à ce qu'il se déplace vers l'intérieur du matériau.

2 - A l'équilibre dynamique, lorsque le vecteur densité de courant total se conserve, on a : $\operatorname{div}(\vec{j}_n + \vec{j}_p) = 0$. Il en résulte que si $G_p = G_n = G$ on a : $n(x) = p(x) + \tau_n/\tau_p$, τ_n étant la durée de vie des électrons libres (voir l'appendice A).

3 - Les sulfures étudiés sont des matériaux de type n : le transport de l'énergie et le trafic de recombinaisons électron-trou sont donc contrôlés par les trous libres.

4.1.2.2. - Effet des états de surface sur le rendement lumineux

On considère un échantillon de (Zn, Cd)S d'épaisseur ℓ , dans lequel les états de surface forment des centres de recombinaisons non radiatifs.

On admet, pour simplifier, que la transition lumineuse est du type Schön-Klasens et que le diagramme d'énergie du luminophore est constitué de deux niveaux localisés (voir la figure 4.5) :

- l'un (accepteur) est le centre de recombinaison radiatif,
- l'autre (donneur) se comporte soit en piège, soit en centre de recombinaison non radiatif

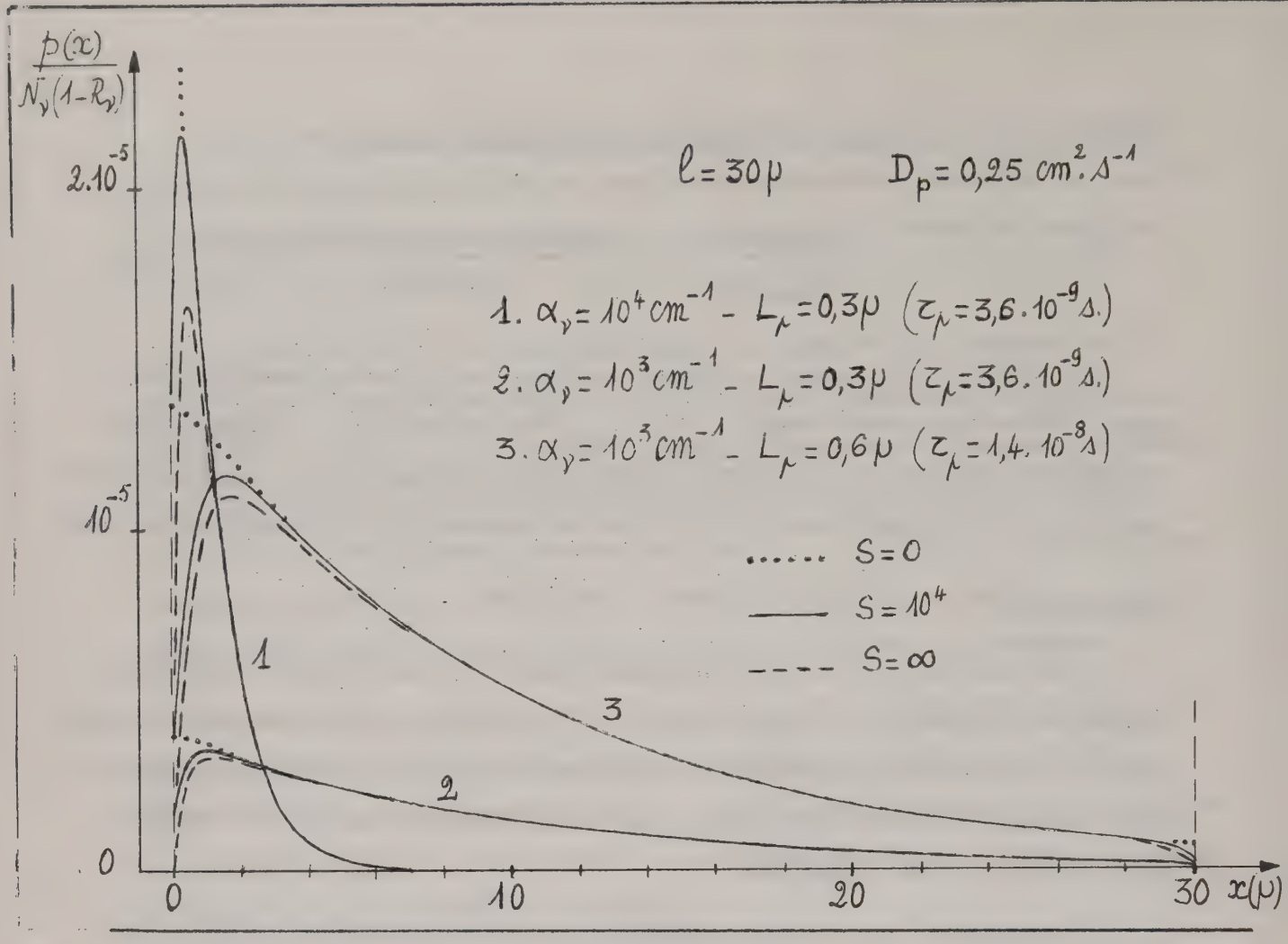


Figure 4.4

Distributions (théoriques) de trous libres obtenues avec différentes valeurs de α_ν, S et L_p.

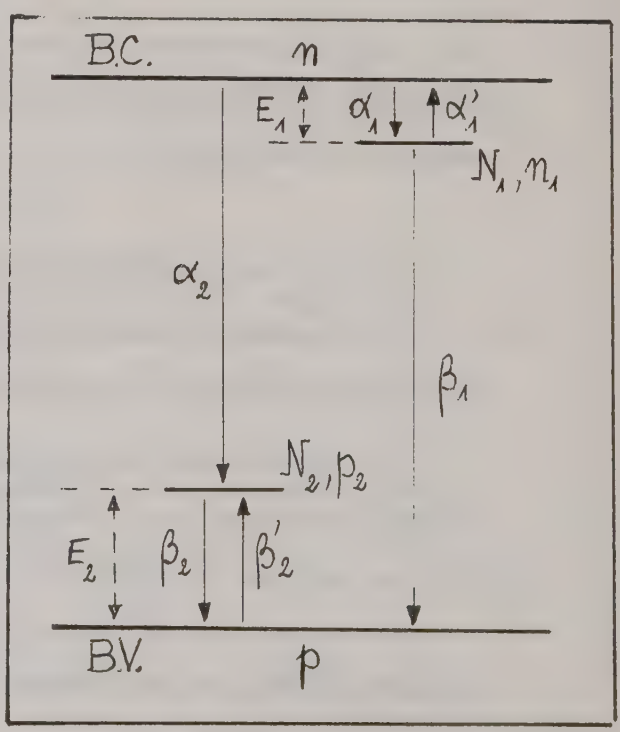


Figure 4.5

Schéma d'énergie à deux niveaux localisés.

N_1 : densité de donneurs

n_1 : densité d'électrons fixés sur les donneurs.

N_2 : densité d'accepteurs

p_2 : densité de trous fixés sur les accepteurs

n : densité d'électrons libres

p : densité de trous libres

On suppose, en outre, que les processus non radiatifs en volume sont négligeables.

L'échantillon (de type n) est irradié suivant le configuration de la figure 4.3 et son épaisseur esttelle que $\alpha_\nu \ell \gg 1$.

1. a) L'énergie d'excitation est au moins égale au gap ($h\nu \geq \Delta Eg$) :

On a alors $G_n = G_p = G(x, \nu)$; $G(x, \nu)$ s'exprimant par (4).

Par ailleurs, le bilan des recombinaisons électron-trou, via le centre radiatif, est donné (avec les notations de la figure 4.5) par l'équation :

$$\frac{\partial p_2}{\partial t} = \beta_2 p (N_2 - p_2) - \beta'_2 p_2 - \alpha_2 n p_2 = \frac{p}{\tau_p} - \alpha_2 n p_2 = 0 \qquad (12)$$

où n, p, p_2 dépendent de x, et τ_p est la durée de vie des trous libres (puisque les recombinaisons non radiatives en volume sont négligeables).

En supposant que τ_p est indépendant de p, et d'après (7), le nombre de photons émis en une seconde par l'échantillon est

$$\mathcal{L} = \int_0^\ell \alpha_2 n p_2 \, dx = \int_0^\ell \frac{p(x)}{\tau_p} \, dx = \frac{\mathcal{P}}{\tau_p} \qquad (13)$$

$\mathcal{P}$ étant donné par (11).

Des relations (1) et (13) on déduit l'expression du rendement lumineux suivante :

$$\eta = \eta_1 = \frac{E_m}{E_\nu} (1 - R_\nu) \frac{1 - \exp(-Z)}{1 + \xi \operatorname{cth} \lambda/2} \left[1 + \frac{\lambda \xi (\lambda \operatorname{cth} \lambda/2 - Z \operatorname{cth} Z/2)}{\lambda^2 - Z^2} \right] \qquad (14)$$

où Z, λ et ξ sont les paramètres sans dimension définis au paragraphe précédent.

La figure 4.6 montre :
- les variations de la quantité $\eta_1 \left[\frac{E_m}{E_\nu} (1 - R_\nu) \right]^{-1}$ en fonction de Z, pour différentes valeurs de λ et ξ ,

- et la courbe de transmission optique $T = \exp(-\alpha_\nu \ell)$.

Remarque : La proportion de photons incidents absorbés lors de la traversée de l'échantillon est égale à $(1-R_\nu)\left[1-\exp(-Z)\right]$. Par conséquent, d'après (2) et (14), le rendement quantique radiatif peut s'écrire :

$$P = \frac{1}{1+\xi \operatorname{cth} \lambda/2}\left[1 + \frac{\lambda\xi(\lambda \operatorname{cth} \lambda/2 - Z \operatorname{cth} Z/2}{\lambda^2 - Z^2}\right] \qquad (15)$$

On notera que les variations de P sont aussi représentées par les courbes de la figure 4.6 dès que $Z > 5$ (le rayonnement étant alors complètement absorbé).

1.b) - L'énergie d'excitation est inférieure au gap ($h\nu < \Delta Eg$) :

Dans ce cas l'énergie d'excitation amène des électrons des niveaux accepteurs vers la bande de conduction, alors que les trous sont excités thermiquement des niveaux accepteurs dans la bande de valence. En outre, le coefficient α_ν prend des valeurs modérées ou faibles. On a alors $G_p = 0$ et $G_n = G(x,\nu)$; l'expression de $G(x,\nu)$ étant donnée par (3).

On suppose, pour simplifier, que les porteurs de charge créés dans une couche superficielle de largeur L (qui dépend de S) se recombinent non radiativement en surface ; tandis que ceux engendrés en volume (à une distance x telle que $L < x < \ell - L$) se recombinent tous radiativement. Le nombre de photons émis en une seconde par l'échantillon est donc :

$$\mathcal{L} = \int_L^{\ell - L} G(x,\nu)\, dx$$

Le calcul de l'intégrale ci-dessus permet d'obtenir l'expression de η ; avec les paramètres sans dimension $Z = \alpha_\nu \ell$ et $\lambda' = \ell/L$, on trouve :

$$\eta = \eta_2 = \frac{E_m}{E_\nu}\,\frac{1-R_\nu}{1-R_\nu \exp(-Z)}\left\{\exp(-Z/\lambda') - \exp\left[-Z(1-1/\lambda')\right]\right\} \qquad (17)$$

La figure 4.6 montre les variations de $\eta_2\left[\frac{E_m}{E_\nu}(1-R_\nu)\right]^{-1}$ en fonction de Z,

pour différentes valeurs de λ', et $R_\nu = 0,20$*.

1.c) - Commentaires

Les courbes de la figure 4.6 montrent que le rendement lumineux est maximal lorsque le rayonnement incident est complètement absorbé sans que les pertes de lumière provoquées par les recombinaisons en surface soient grandes (de l'ordre de 5% au plus, quel que soit Z).

A titre d'exemple, nous avons calculé des profils de spectres d'excitation de ZnS pour $\ell = 30\mu$, $L_p = 0,15\mu$, $D_p = 10^{-2} cm^2.s^{-1}$, $R_\nu = 0,20$, $\lambda' = 100$ et différentes valeurs de S (voir les courbes 1 de la figure 4.7). Les variations supposées du coefficient α_ν en fonction de l'énergie d'excitation sont représentées par la courbe 2 de la figure 4.7 (l'épaulement de la courbe, vers 3,50 eV, correspond à l'absorption d'un centre radiatif de type accepteur). Le résultat obtenu montre que dans le cas d'une émission du type Schön-Klasens l'influence des recombinaisons en surface se traduit par des spectres très semblables aux spectres d'excitation des émissions SA et Mn déterminées expérimentalement. On est ainsi conduit à admettre que l'analyse ci-dessus est également valable pour ces deux émissions, ainsi que pour toute autre émission dont le mécanisme implique des recombinaisons de porteurs libres.

4.1.2.3 - Influence des recombinaisons non radiatives en volume

Rappelons les deux mécanismes de recombinaisons non radiatives qui sont généralement proposés dans (Zn, Cd)S/Mn.

1. Compétition entre centres de recombinaisons radiatifs et non radiatifs

Dans ce cas le nombre de Mn^{2+} excités est limité par des centres

---

* Le coefficient de réflexion à l'incidence normale est donné par $R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$, où n est l'indice de réfraction et $k(=\alpha\lambda/4\pi)$ le coefficient d'extinction. A la limite de l'absorption fondamentale de ZnS ou CdS on a : $n \simeq 3$, $\alpha_\nu < 10^5 cm^{-1}$ et $\lambda < 5.10^{-5} cm$, d'où $k < 0,40$ et $R \simeq \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \simeq 0,25$.

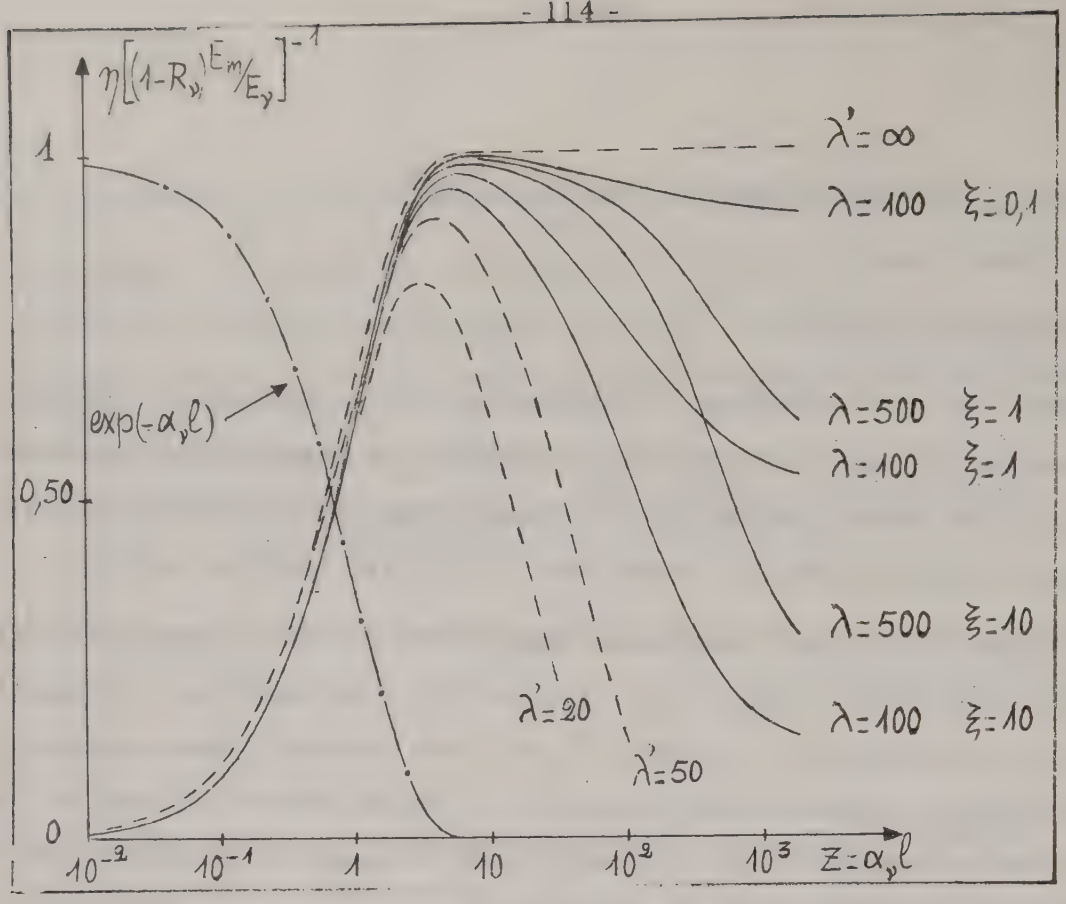


Figure 4.6 : Variations de $\eta\left[(1-R_\nu)\,E_m/E_\nu\right]^{-1}$ et de la transmission en fonction de Z ($=\alpha_\nu \ell$).

—— $\eta = \eta_1$ (paramètres : λ et ξ) | — · — · transmission $T=\exp(-\alpha_\nu \ell)$

- - - $\eta = \eta_2$ (paramètre : λ')

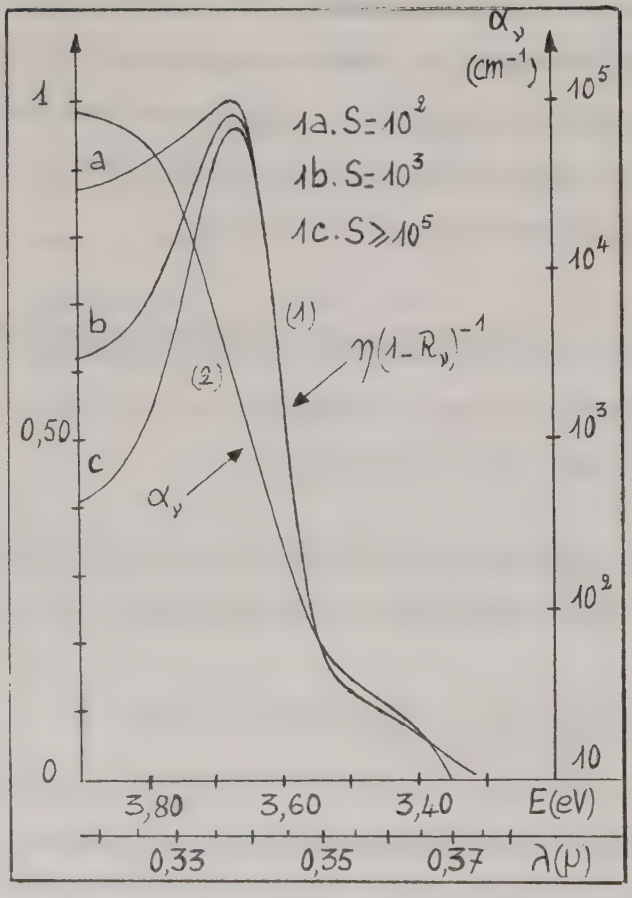


Figure 4.7

Spectres d'excitation (courbes 1) calculés au voisinage de l'absorption fondamentale d'un ZnS (les variations supposées de α_ν en fonction de l'énergie d'excitation sont représentées par la courbe 2).

Données numériques : $\ell = 30\,\mu$, $L_p = 0,15\,\mu$, $D_p = 10^{-2} cm^2.s^{-1}$, $R_\nu = 0,20$, $\lambda' = 100$

non radiatifs. Ceux-ci sont constitués :

- par des impuretés "poisons de la luminescence", qui dissipent l'énergie absorbée dans le matériau sous forme de phonons ou (et) de photons infrarouges de faible énergie ; la présence accidentelle de certaines d'entre elles (Fe, Ni) dans les sulfures étudiés a été révélée par analyse chimique ;
- ou par des défauts cristallins (dislocations, joints de grain, fautes d'empilement, ...) dont la présence crée des quasi-continuum d'états par l'intermédiaire desquels les électrons et les trous peuvent se recombiner non radiativement.

2. Interactions Auger

Une recombinaison par effet Auger peut être considérée comme l'inverse d'une ionisation par collision : l'énergie de la recombinaison est communiquée à un électron (ou à un trou), lequel devient un porteur chaud ; l'énergie reçue est alors dissipée par émission de phonons dans la bande de conduction (ou de valence). Landsberg et al. /115,116/ ont dénombré plus de 70 processus possibles de l'effet Auger ; la figure 4.8 en montre cinq qui, théoriquement, sont susceptibles de se produire dans un semi-conducteur de type n.

Une compétition entre le processus de transfert d'énergie à Mn^{2+} et un processus Auger pourrait être une des causes de la limitation du rendement quantique radiatif de (Zn, Cd)S/Mn, mais les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature ne permettent pas d'étayer sérieusement cette hypothèse. Par contre, les travaux de Gordon et Allen /81/ semblent montrer que l'ion Mn^{2+} peut se désexciter non radiativement par effet Auger.

En utilisant des ZnS/Mn contenant environ 10^{17} (cm^{-3}) donneurs non compensés et peu profonds, les auteurs ci-dessus observent que sous un rayonnement de 5 000 Å (provoquant la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ dans Mn^{2+}) les variations du rendement radiatif en fonction de la température (entre 100 K et 250 K) sont bien représentées par :

$$P = \frac{1}{1 + \tau_n C_A n} \quad \text{avec} \quad n = n_o \exp(-E/kT) \qquad (18)$$

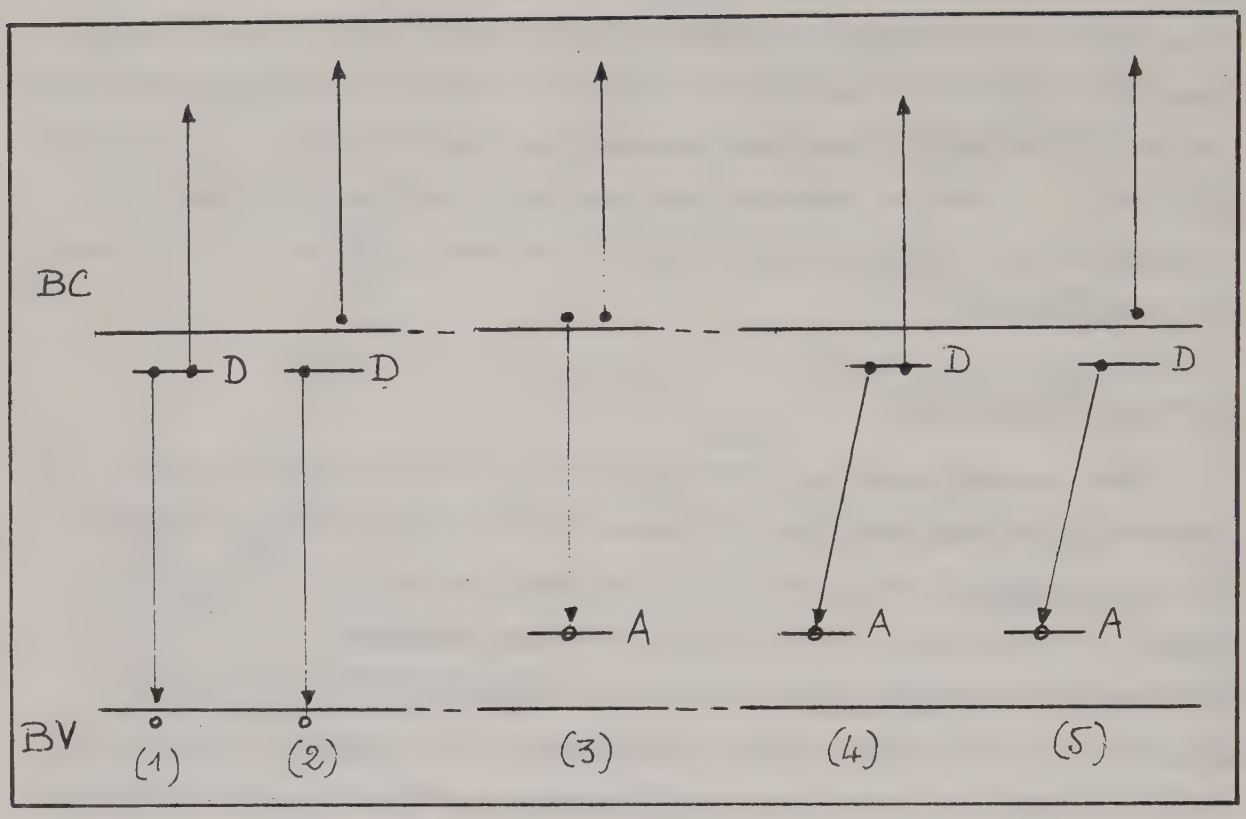


Figure 4.8

Cinq processus de recombinaison Auger
dans un semi-conducteur de type n.
(D : donneur ; A : accepteur)

τ_n représentant la durée de vie radiative de Mn^{2+}, C_A un coefficient de recombinaison Auger, n la densité d'électrons libres à la température T et E la profondeur des niveaux donneurs non compensés comptée à partir de la bande de conduction (E = 0,10 - 0,20 eV).

Dans ce processus Auger l'énergie communiquée à l'électron libre est celle de la transition interne $^4T_1 \longrightarrow {}^6A_1$ (la conservation du vecteur d'onde n'est donc pas exigée). D'autre part, le vecteur d'onde $\vec{k}$, qui correspond au changement d'état de l'électron Auger, peut être produit par les phonons dont l'émission accompagne toujours celle du photon.

3. Considérons maintenant un échantillon de (Zn, Cd)S/Mn, d'épaisseur ℓ, et soumettons-le à un rayonnement d'énergie ($h\nu$) variable au voisinage du gap, mais ne dépassant pas la valeur de celui-ci de plus de quelques 1/100 d'électron-volt.

Dans ces conditions l'effet des états de surface est négligeable et le rendement quantique radiatif de l'échantillon, à l'équilibre dynamique, peut s'écrire :

$$P = \int_0^{\ell} \Pi(x,\nu) \cdot G(x,\nu)\, dx \Big/ \int_0^{\ell} G(x,\nu)\, dx \qquad (19)$$

$\Pi(x,\nu)$ représentant le rendement quantique radiatif local à la distance x.

Lorsque l'énergie d'excitation augmente à la limite de l'absorption fondamentale (le nombre de photons incidents étant maintenu constant) :
- le rapport G_p/G_n ($= \zeta(\nu)$) des nombres de trous libres et l'électrons libres créés optiquement croît de 0 à 1 ;
- en outre, la longueur de pénétration ($1/\alpha$) du rayonnement étant de plus en plus faible, les densités de porteurs libres deviennent de plus en plus grandes.

Une variation du rendement P en fonction de $h\nu$ est donc prévisible, mais le sens de cette variation l'est moins. Toutefois, l'expérience montre qu'en général l'intensité de l'émission Mn est une fonction plus ou moins sublinéaire de l'intensité d'excitation ; ce qui peut traduire une diminution du rendement lorsque les densités de porteurs libres augmentent. Il semble

donc raisonnable d'admettre que le rendement quantique radiatif en volume diminue lorsque l'énergie d'excitation croît.

Signalons qu'aux valeurs de l'énergie d'excitation voisines de celle du gap, l'émission Mn décroît de 80 K à environ 300 K, de la même manière qu'en excitation X ; en outre, les courbes de thermoluminescence obtenues avec ces deux types d'excitation sont semblables. Comme nous l'avons déjà suggéré, et compte tenu des résultats de Gordon et al., cette décroissance du rendement lumineux pourrait être attribuée, du moins en partie, à des intéractions Auger : le vidage thermique des pièges à électrons dans la bande de conduction augmente la probabilité d'intéraction entre les Mn^{2+} excités et les électrons libres.

Par ailleurs, avec des sulfures contenant peu ou pas de cadmium, les premières bandes d'excitation du manganèse ont une amplitude à peu près indépendante de la température. Mais ceci n'est pas le cas avec des sulfures mixtes à forte proportion de Cd ($\simeq 50\%$). Le tableau 1 montre par exemple, qu'avec le produit G 510 la bande correspondant à l'état excité $^4T_2(^4G)$ de Mn^{2+} augmente beaucoup lorsque T décroît de 300 K à 80 K. On est alors tenté d'expliquer ces variations de la façon suivante : les sulfures mixtes contenant beaucoup de Cd ont un gap suffisamment faible pour que l'énergie d'excitation soit absorbée directement par le manganèse et en dehors de celui-ci ; il y aurait alors création d'électrons libres qui, en interagissant avec Mn^{2+}, diminuraient le rendement lumineux, et ce d'autant plus que la température est élevée et donc le piégeage des électrons relativement moindre qu'à basse température. Cette absorption en dehors du manganèse apparaît nécessaire pour une autre raison que nous verrons dans la partie 4.2.

4.1.2.4 - Conclusions

D'après ce qui précède, on peut envisager au moins trois types de désexcitations non radiatives qui peuvent coexister, mais dont les probabilités doivent être différentes selon la région spectrale où on se place pour exciter l'émission Mn.

Lorsque l'énergie d'excitation croît à la limite de l'absorption fondamentale le rendement quantique radiatif diminue. Cette diminution peut être attribuée à une compétition entre centres de recombinaisons ou à des interactions Auger. Si l'énergie continue de croître au delà du gap, le rendement baisse encore plus à cause de l'influence des états de surface.

Le maximum de luminance des spectres d'excitation de l'émission Mn doit correspondre à des énergies pour lesquelles le rayonnement incident est fortement absorbé (les densités de porteurs libres sont donc grandes), alors que le rendement quantique radiatif n'a pas encore trop diminué.

4.2 - RENFORCEMENT DE LA PHOTOLUMINESCENCE

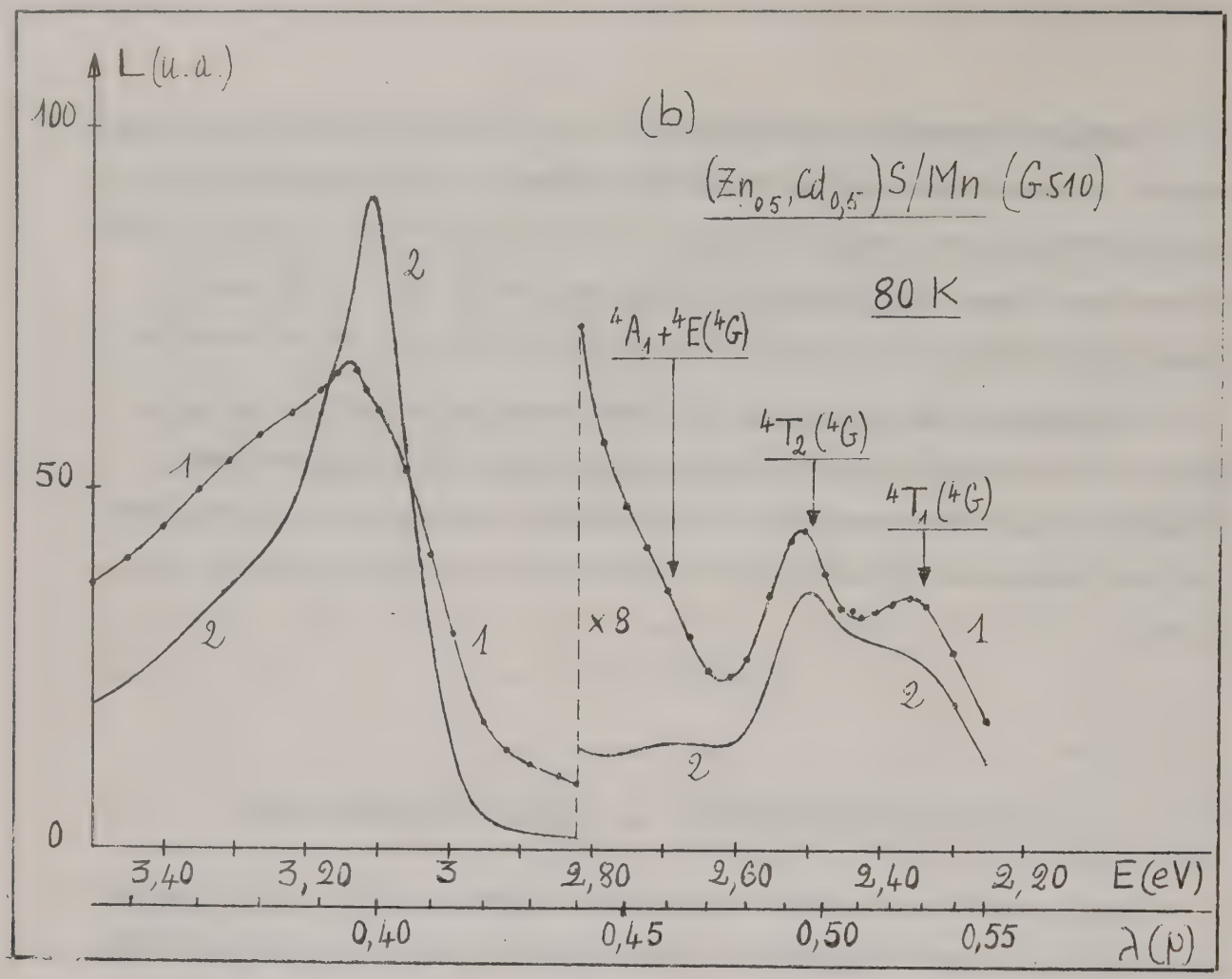
Les mesures présentées dans cette deuxième partie ont été effectuées avec le montage de la figure 2.3, dans lequel la source de rayons X était remplacée par un dispositif composé d'une lampe OSRAM (XBO 450 W), d'un monochromateur (Leitz) à prisme en quartz permettant de sélectionner l'énergie excitatrice et d'une optique à miroirs.

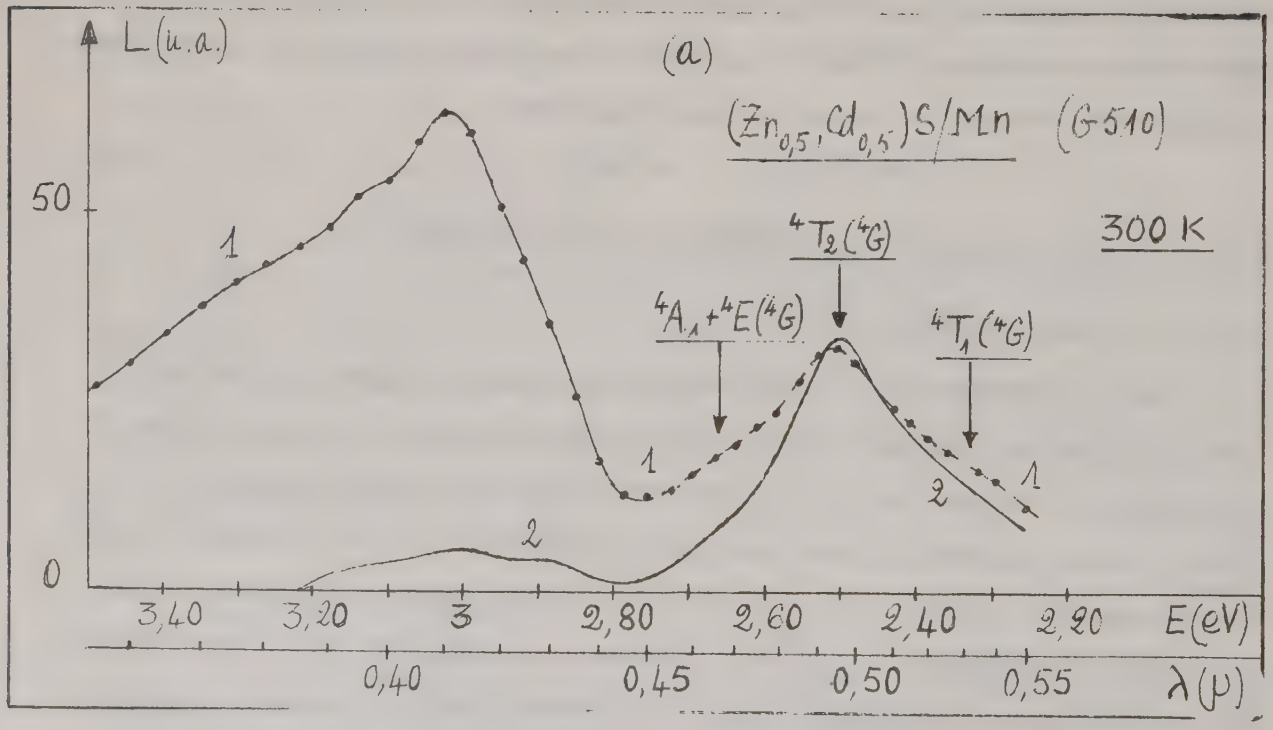
4.2.1 - INFLUENCE DE L'ENERGIE D'EXCITATION

a) $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$

Les figures 4.9 a, b et c montrent les spectres d'excitation d'un $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (produit G 510) à 300 K, 80 K et 5 K, en l'absence de rayonnement secondaire. Ces spectres n'étant pas tous à la même échelle, nous donnons un tableau comparatif (tableau 1) des maxima d'émission observés au voisinage de l'absorption fondamentale et aux environs de 2,50 eV (transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$). On note en particulier que l'amplitude des bandes caractéristiques de Mn^{2+} est plus grande à basse température qu'à 300 K.

L'influence de l'énergie d'excitation sur le renforcement de l'émission





Figures 4.9 a et b : Spectres d'excitation de l'émission Mn sans rayonnement secondaire, à 300 K et 80 K (courbes 1) ; Variations de $\delta L = L_o (\rho - 1)$ à 300 K et 80 K (courbes 2) (δL représente l'augmentation de lumière due à un rayonnement de 0,75 μ)

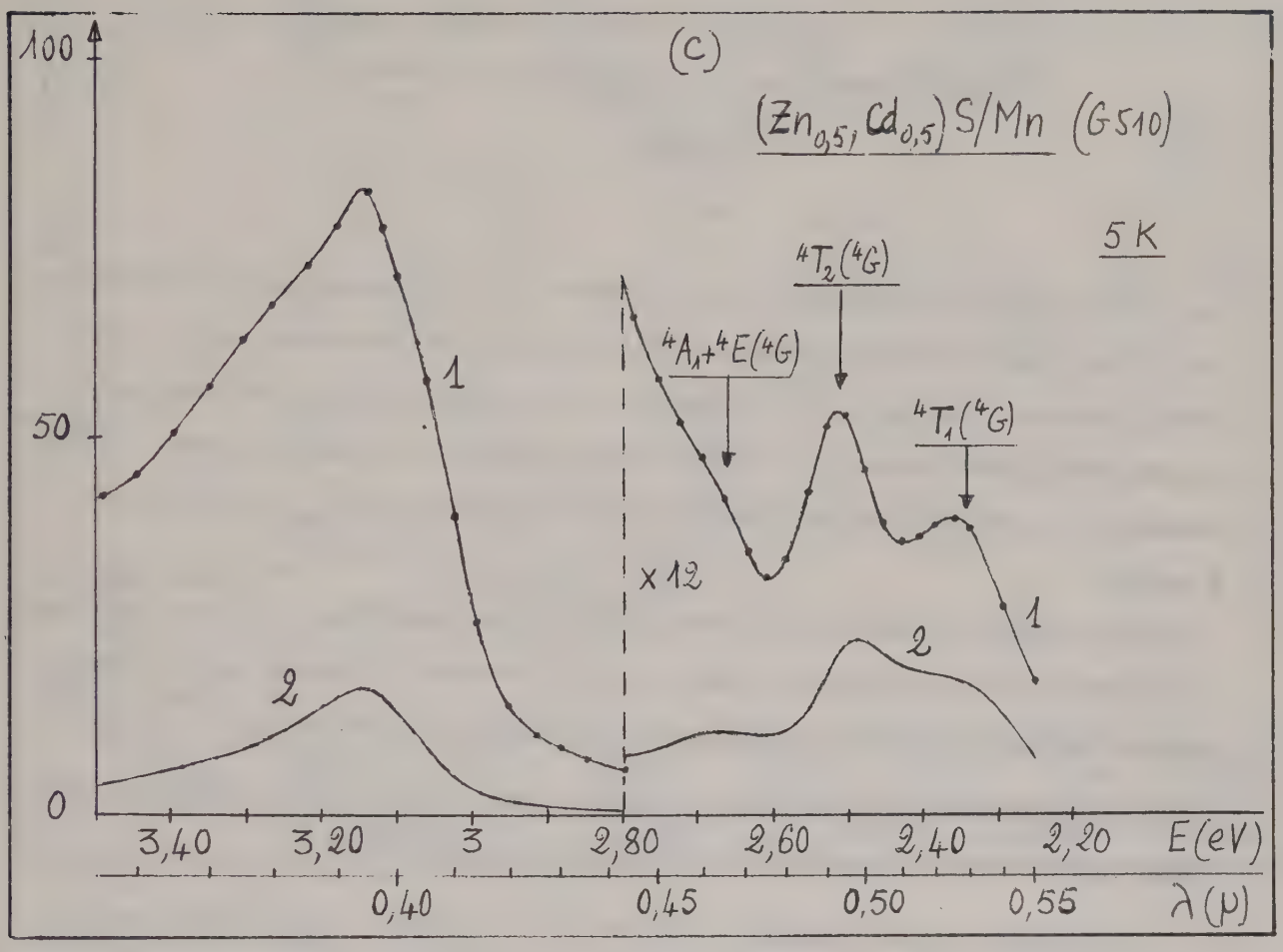


Figure 4.9c

Spectre d'excitation de l'émission Mn sans rayonnement secondaire, à 5 K (courbe 1) ; variations de $\mathcal{E}$L à 5 K (courbe 2).

	T (K)	300	80	5
L_o max	Abs. fond.	63	1072	1902
	2,50 eV	32	89	103

Tableau 1

Mn a été étudiée en soumettant les sulfures à un rayonnement secondaire de 0,75μ. Les résultats obtenus à différentes températures avec le produit G 510 sont montrés sur la figure 4.10 ; ceux-ci correspondent bien à ce que nous avons observé avec d'autres poudres de sulfure mixte 5-5 contenant à peu près la même quantité de manganèse ($C_{Mn} \simeq 10^3$ ppm) à savoir :

- les plus fortes valeurs du coefficient de renforcement (ρ) sont obtenues à la limite de l'absorption fondamentale du réseau (domaine A) et dans la région des deux premières bandes du manganèse (domaine B) ;

- et les variations de ρ en fonction de la température sont nettement plus importantes dans le domaine A que dans le domaine B.

La figure 4.11a montre l'influence de l'énergie d'excitation sur ρ dans le cas d'un sulfure de forme monocristalline (produit M 510) à 300 K. On voit encore les deux domaines de renforcement, A et B, séparés par une région d'extinction vers 0,44μ (une extinction est aussi observée à 300 K avec le sulfure G 510, mais celle-ci apparaît aux hautes énergies à partir de 3,20 eV).

L'existence d'un renforcement dans la région du spectre où se situent les premières bandes d'excitation du manganèse, implique que le rayonnement excitateur soit aussi absorbé en dehors de cette impureté. En effet, si l'absorption était localisée seulement dans l'ion Mn^{2+}, il n'y aurait pas de renforcement possible car les centres responsables de l'absorption du rayonnement secondaire seraient toujours à peu près pleins d'électrons (les sulfures étudiés étant de type n et donc le niveau

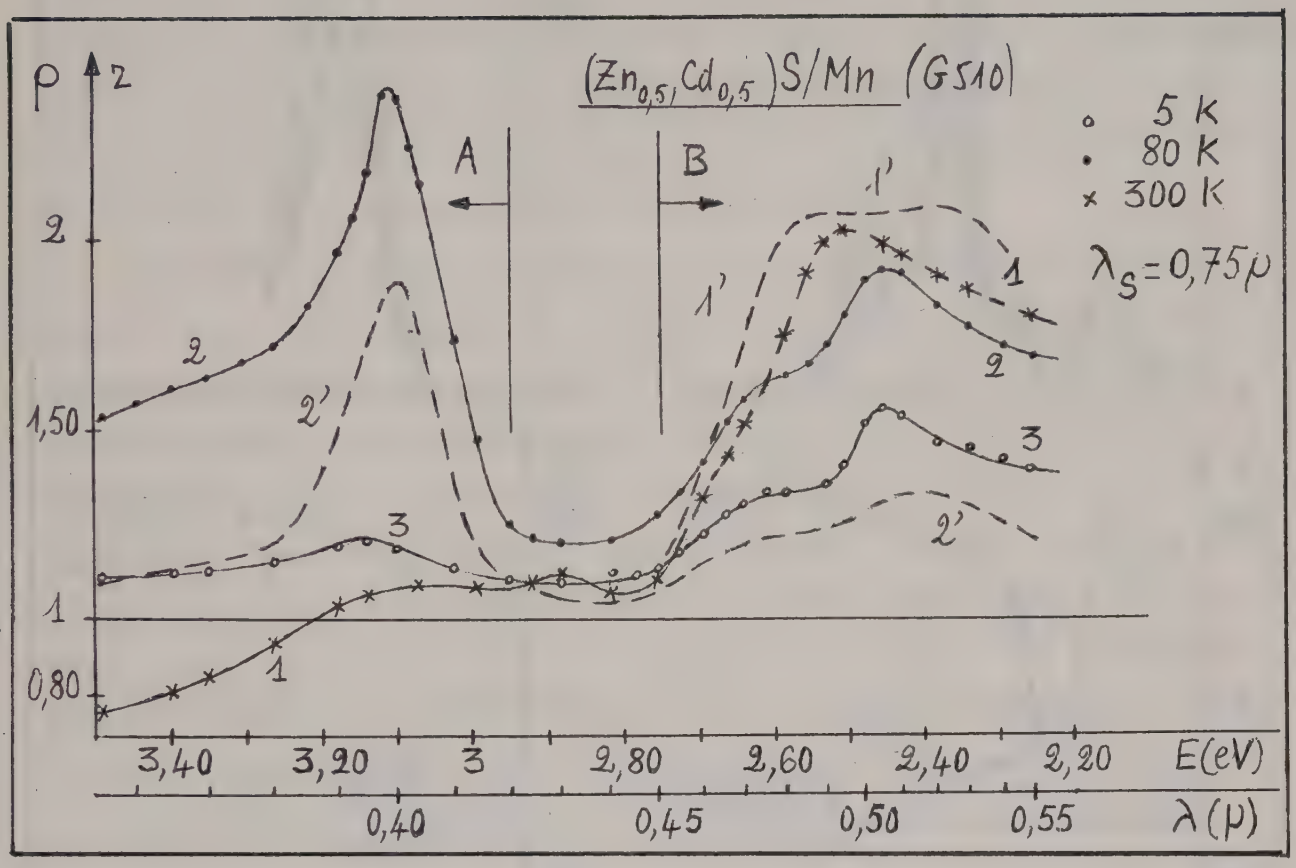


Figure 4.10

Influence de l'énergie d'excitation sur le coefficient de renforcement ρ (courbes 1, 2 et 3) et sur le coefficient d'effet de mémoire r à 300 K (courbe 1') et 80 K (courbe 2').

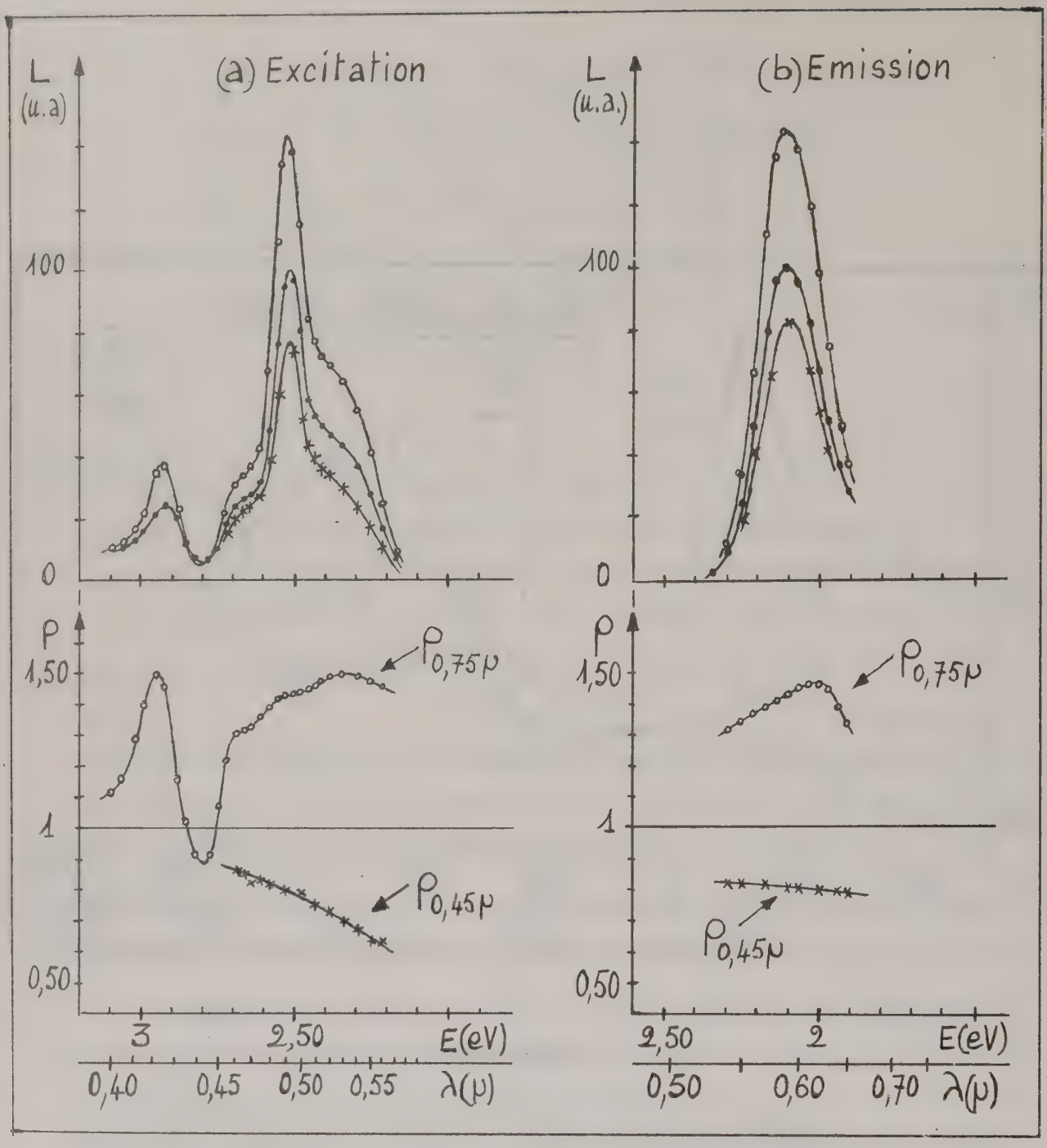


Figure 4.11

Influence d'une illumination secondaire de longueur d'onde $\lambda_S = 0,75\,\mu$ (o) ou $\lambda_S = 0,45\,\mu$ (x) sur :

(a) le spectre d'excitation de l'émission de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (cristal M 510) dans la région des trois premières bandes d'absorption de l'ion Mn^{2+}.

(b) le spectre d'émission excité à $0,49\,\mu$ ($\simeq 2,50$ eV)

(T = 300 K ; spectres sans illumination secondaire (•))

N. B. Les spectres d'émission n'ont pas été corrigés en énergie.

de Fermi assez haut dans la bande interdite, on aurait par exemple Cu^{+} au lieu de Cu^{2+}, ou des centres SA à la place de centres A).

Nous admettrons donc que, dans le domaine B, le rayonnement primaire provoque non seulement l'excitation directe de Mn^{2+} mais encore des transitions électroniques entre des niveaux d'énergie répartis dans la bande interdite et la bande de conduction, ou (et) entre la bande de valence et de tels niveaux ; les centres responsables de l'absorption infrarouge peuvent être ainsi vidés de leur électron, d'où possibilité de renforcement.

Mais ces transitions entraînent également l'apparition de porteurs libres. Dans ces conditions, l'excitation du manganèse peut aussi résulter d'un transfert d'énergie, comme si l'énergie du rayonnement primaire était supérieure au gap. On peut alors supposer que le renforcement observé est dû à une augmentation du nombre des ions Mn^{2+} excités. Cependant, cette hypothèse n'est pas satisfaisante, car elle ne permet pas d'expliquer pourquoi les variations de la quantité $\delta L \left[= L_o(\rho - 1)\right]$ *, en fonction de l'énergie d'excitation, "reproduisent" le profil des premières bandes du manganèse (voir les courbes 2 sur les figures 4.9a, b et c). Pour rendre compte de ce fait il faut donc admettre que l'émission du manganèse peut être renforcée même lorsque cet activateur est excité directement.

Effet de mémoire :

Les variations du coefficient d'effet de mémoire (r) en fonction de l'énergie d'excitation sont similaires à celles du coefficient de renforcement (ρ) comme on peut le voir sur la figure 4.10 (courbe 1' et 2'). Cependant, à basse température et contrairement à ce qu'on observe sous excitation X, l'effet de mémoire est généralement moins important que l'effet de renforcement ($r < \rho$) toutes choses égales d'ailleurs. Ceci peut être associé au fait que le déclin du renforcement, qui suit la suppression du rayonnement secondaire, possède une composante rapide ($\simeq$ 1 s.) et une lente (comme le montre la figure 2.6 dans le cas des sulfures à faible pourcentage de Cd soumis aux rayons X). Cette composante lente correspond approximativement au déclin de l'effet de mémoire.

* La quantité δL représente l'augmentation de l'intensité d'émission due à l'action du rayonnement secondaire : $\rho = L/L_o = (L_o + \delta L)/L_o$

b) $(Zn_{0,7}, Cd_{0,3})S/Mn$

Avec ce sulfure, qui contient environ 10^3 ppm de manganèse, les variations du renforcement au voisinage de l'absorption fondamentale (et à basse température) sont analogues à celles qui ont été observées dans le cas du produit précédent (voir la figure 4.12). Par contre, le renforcement est inexistant aux énergies inférieures à 2,53 eV (4 900 Å); ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec 30% de cadmium, la bande de conduction s'est éloignée des niveaux des centres responsables de l'absorption infrarouge : l'énergie d'excitation est alors trop faible pour modifier l'état de charge de ces centres.

A 300 K, on n'observe qu'un faible renforcement juste à l'emplacement de la bande du manganèse attribuée à la transition $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E(^4D)$.

Enfin comme on peut le voir sur la figure 4.12, les variations de l'effet de mémoire suivent celles du renforcement.

c) $(Zn_{0,9}, Cd_{0,1})S/Mn$ et ZnS/Mn

L'un et l'autre de ces deux sulfures donnent les deux bandes d'émission Mn et SA. Le même rayonnement infrarouge ($0,75\mu < \lambda < 1\mu$) renforce la première bande et éteint la seconde. D'après les spectres de la figure 4.12 :

- les valeurs les plus grandes des coefficients de renforcement (ρ_{Mn}) et d'extinction (ρ_{SA}) s'observent à la limite de l'absorption fondamentale et, particulièrement, dans la bande d'excitation caractéristique de l'émission SA. Mais, comme avec les sulfures précédents, le renforcement est toujours plus important à 80 K qu'à 300 K, alors que l'extinction peut être du même ordre de grandeur ainsi qu'on peut le voir dans le cas de $(Zn_{0,9}, Cd_{0,1})S$;
- à 80 K, il se produit un effet de mémoire (coefficient r_{Mn}) localisé à la limite de l'absorption fondamentale (cet effet coïncide avec l'épaulement qui apparaît dans les courbes représentant les variations de ρ_{Mn}).

Aucun renforcement n'est observé aux énergies d'excitation inférieures d'au moins 1 eV à la largeur de la bande interdite.

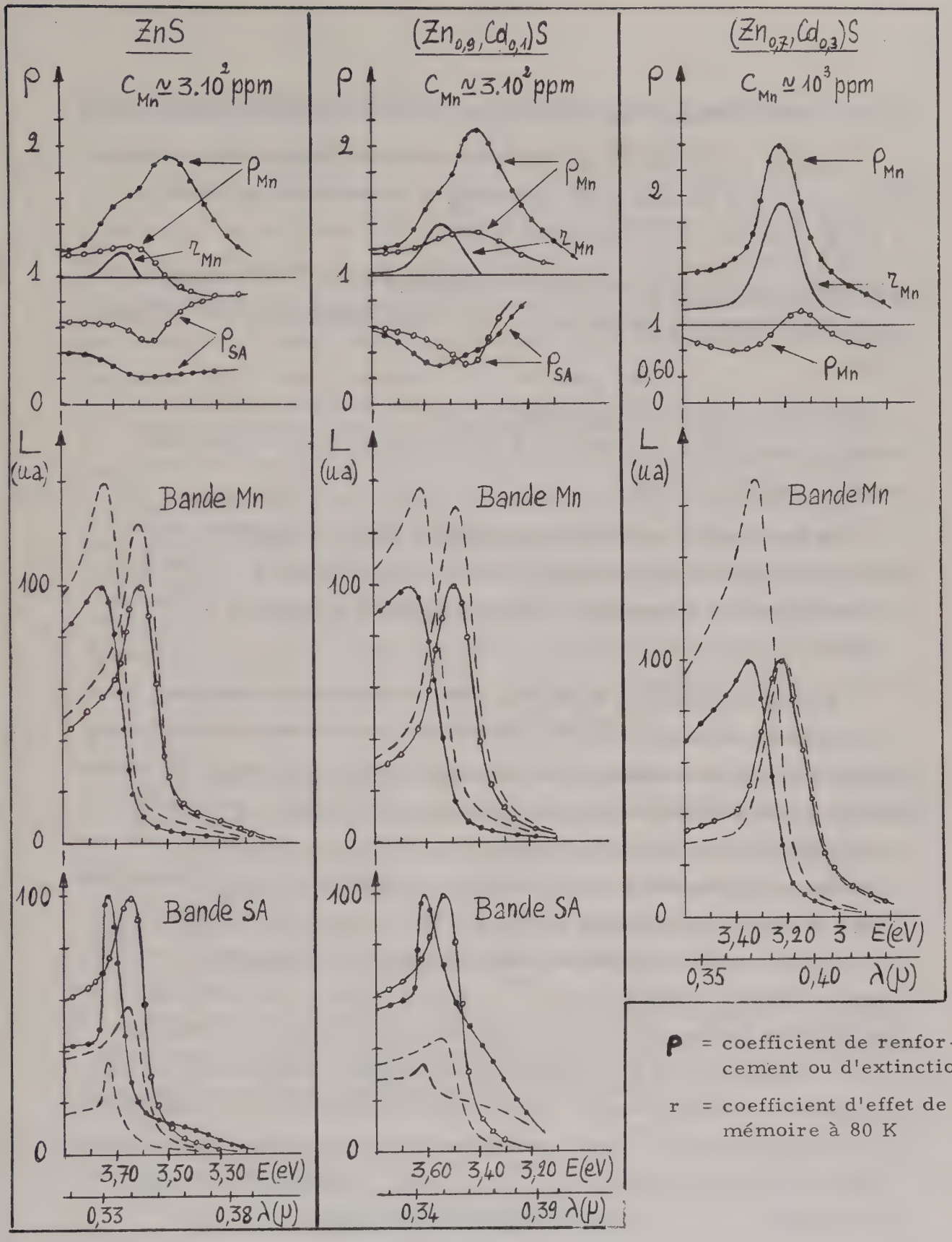


Figure 4.12 : Influence d'un rayonnement infrarouge ($0,75\mu < \lambda < 1\mu$) sur les émissions Mn et SA de divers $(Zn_x, Cd_{1-x})S/Mn$ excités dans la région de l'absorption fondamentale, à 300 K(o) et 80 K(•). (Les spectres hachurés ont été obtenus en présence de l'infrarouge).

4.2.2 - INFLUENCE DE L'ENERGIE DU RAYONNEMENT SECONDAIRE

La figure 4.13 montre les spectres de renforcement obtenus avec un $(Zn_{0.5}, Cd_{0.5})S/Mn$ (produit G 510) soumis à un rayonnement primaire de 4 950 Å (2, 50 eV) ou de 4 000 Å (3, 10 eV) :

- à 300 K, le spectre observé sous excitation à 4 950 Å est analogue à ceux déterminés sous excitation X à la même température (voir la figure 2.14)

- à 80 K, la bande de faible énergie (f. e.), qui se situe vers 0, 95 eV, disparaît totalement en excitant à 4 950 Å. Par contre, elle subsiste sous excitation à 4 000 Å.

On peut rendre compte des spectres ci-dessus de la même façon qu'en excitation X. En particulier, l'absence de la bande f. e. à 80 K et à 4 950 Å peut se comprendre à partir du modèle proposé au paragraphe 2.2.4.2.

Suivant ce modèle, l'infrarouge dont les longueurs d'onde sont les plus grandes excite des centres accepteurs à deux niveaux, et la création de trous libres correspond à l'activation thermique d'électrons de valence sur le niveau fondamental de ces centres excités. Mais la probabilité d'activation thermique variant comme exp(-E/kT), le nombre d'électrons de valence, qui se fixent sur les centres, peut diminuer considérablement quand la température décroît de 300 K à 80 K, au point d'être quasiment nul si le niveau fondamental est suffisamment loin de la bande de valence ; c'est le cas par exemple avec Cu^{2+}. On peut admettre, en effet, que dans les sulfures mixtes 5-5 le niveau fondamental de cet ion se situe à peu près au même endroit que dans ZnS (c'est-à-dire à environ 0, 50 eV au-dessus de la bande pleine), de sorte qu'à 80 K le nombre de trous libérés thermiquement est 10^{24} fois moins grand qu'à 300 K : avec des concentrations de cuivre de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} cm^{-3} la bande f. e. n'est pas observable.

Par ailleurs, la bande f. e., qui apparaît à 80 K lorsqu'on excite à 4 000 Å, peut être comprise en admettant l'existence d'un autre type de centre à deux niveaux dont le fondamental serait très proche de la bande

de valence (sinon à l'intérieur de celle-ci), ce qui rendrait l'activation thermique non négligeable. Nous avons vu précédemment qu'un tel centre pouvait être constitué à partir d'une lacune métallique (Zn ou Cd) : le centre A dans ZnS (ou son homologue dans les sulfures mixtes) en est un /33/. Rappelons en passant que le spectre d'extinction de l'émission SA à 80 K présente aussi deux bandes dont une correspond aux mêmes faibles énergies infrarouges que dans le spectre de renforcement déterminé sous une excitation à 4 000 Å (voir le spectre 5 sur la figure 2.14).

Pour expliquer le fait que la bande précédente n'apparaît pas sous excitation à 4 950 Å (et à 80 K), on suppose qu'à cette longueur d'onde l'énergie d'excitation est trop faible, et les centres non ionisés trop bas dans la bande interdite, pour pouvoir changer l'état de charge de ceux-ci et permettre ainsi l'absorption de l'infrarouge. Toutefois, cette explication est sujette à caution dans la mesure où le rayonnement primaire peut provoquer des transitions entre la bande de valence et des niveaux répartis dans la bande interdite ; dans ce cas, en effet, l'état de charge des centres peut, à priori, changer par capture de trous libres.

Pour des raisons d'ordre pratique, il n'était pas possible de compléter les spectres de renforcement vers les hautes énergies, celles-ci coïncidant avec le spectre d'émission Mn. Cependant les variations du coefficient d'effet de mémoire, en fonction de l'énergie du rayonnement secondaire (voir la figure 4.14), montre que le renforcement peut se produire à des énergies qui s'étendent largement dans le domaine visible.

Des mesures faites avec les sulfures contenant entre 0 et 30% de Cd ont montré qu'à la limite de l'absorption fondamentale et à 80 K le spectre du renforcement est semblable à celui de la figure 4.13.

4. 2. 3 - DISCUSSION

4.2. 3. 1 - Excitation au voisinage du gap

Rappelons que d'après ce qui a été dit dans la partie 4.1 une baisse du rendement quantique radiatif au voisinage du gap peut être due aux recombinaisons électron-trou non radiatives (hypothèse 1), ou à des interactions

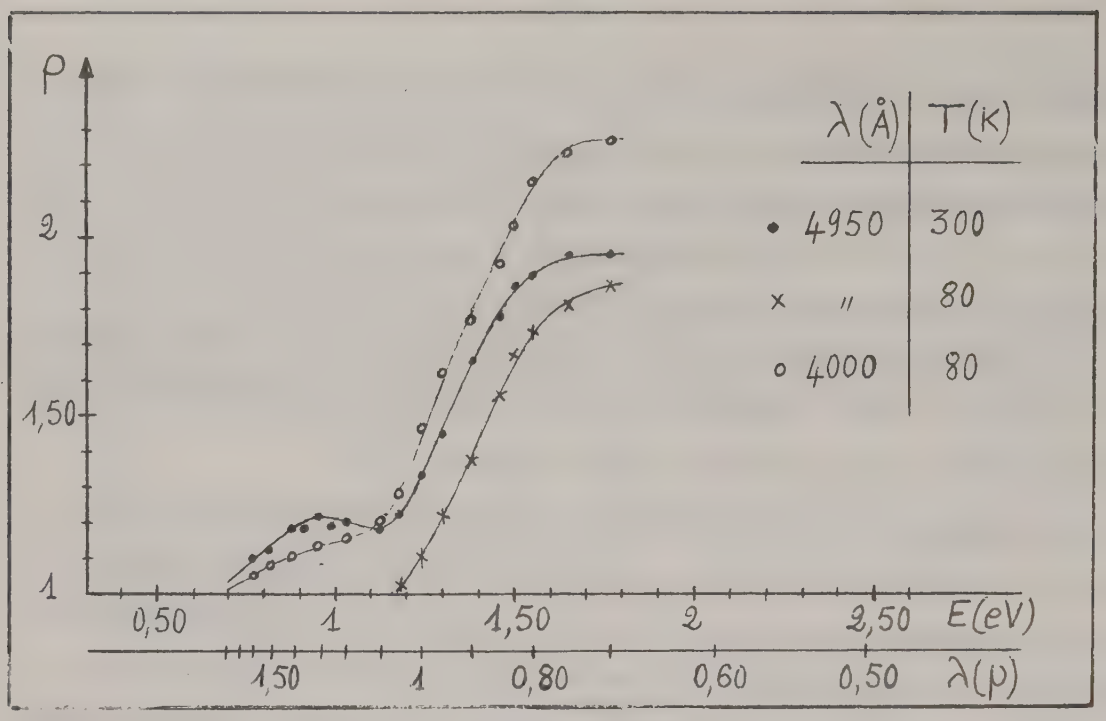


Figure 4.13

Spectres du renforcement de l'émission Mn de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (produit G 510) à différentes longueurs d'onde d'excitation et à différentes températures.

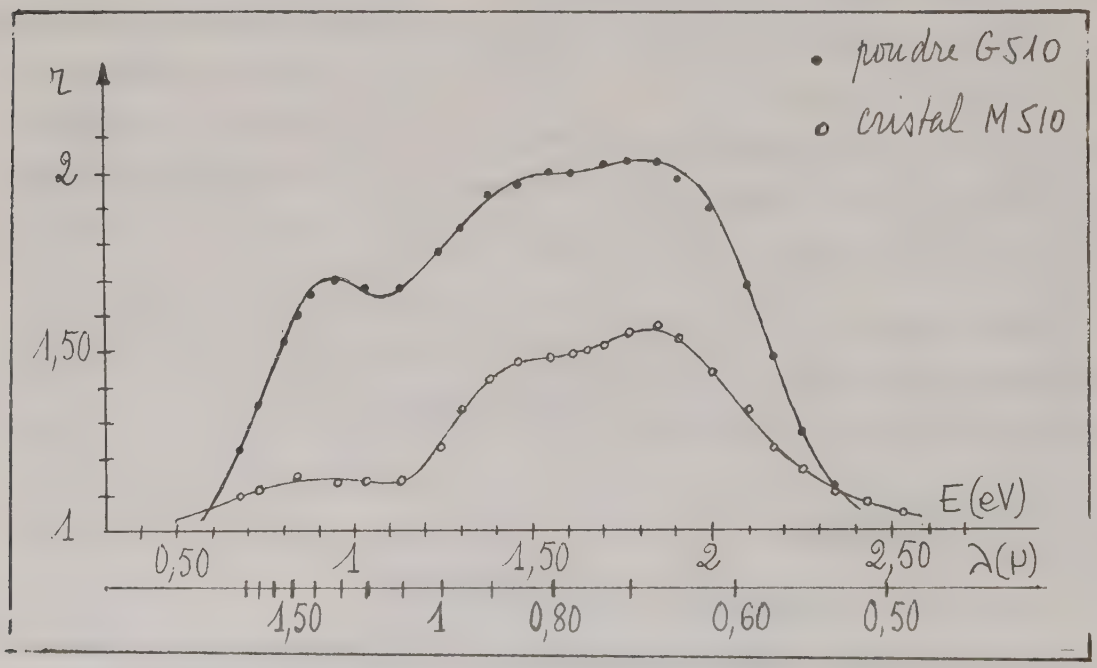


Figure 4.14

Influence de l'énergie du rayonnement secondaire sur le coefficient d'effet de mémoire, dans lescas d'une poudre et d'un cristal de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (longueur d'onde d'excitation : 4 950 Å ; T = 300 K)

Auger Mn^{2+} excité - électron libre (hypothèse 2), ou à ces deux causes ensemble (hypothèse 1+2).

Dans ces hypothèses, différents mécanismes de renforcement peuvent être envisagés. Nous allons essayer de les décrire schématiquement dans ce qui suit en nous plaçant aux températures où le renforcement est le plus important, c'est-à-dire aux basses températures.

a) Supposons d'abord que les sulfures soient homogènes et que leur diagramme de niveaux d'énergie puisse se réduire à celui de la figure 4.15 ; admettons en outre que la longueur de pénétration du rayonnement excitateur soit suffisamment grande pour que les densités locales de porteurs libres puissent être considérées comme pratiquement constantes spatialement. On peut alors envisager trois mécanismes selon la position et les sections efficaces de capture des niveaux non radiatifs (2) :

1er cas : On suppose que les niveaux non radiatifs (2) sont proches de la bande de conduction ($\alpha_2 > \beta_2$) et remplis d'électrons sous excitation.

Si donc un rayonnement secondaire approprié vide ces niveaux et, simultanément, libère les trous préalablement fixés sur les niveaux (3) accepteurs ($\alpha_3 < \beta_3$), les recombinaisons non radiatives diminuent au profit des recombinaisons radiatives.

Ce mécanisme est valable dans l'hypothèse 1, mais on ne peut rien dire dans l'hypothèse 2.

2ème cas : On suppose que les niveaux (2) sont tels que $\alpha_1 \beta_2 > \alpha_2 \beta_1$ et qu'ils sont trop éloignés de la bande de conduction pour être vidés directement par le rayonnement secondaire ; on admet, en outre, que les recombinaisons qui s'effectuent éventuellement par les niveaux (3) sont négligeables par rapport aux autres.

Dans ces conditions, à l'équilibre dynamique, le rapport

$$W = \frac{\beta_1 n_1 p}{\alpha_2 p_2 n} = \frac{\alpha_1 \beta_1 N_1}{\alpha_2 \beta_2 N_2} \frac{\alpha_2 + \beta_2 \ p/n}{\alpha_1 + \beta_1 \ p/n} \qquad (20)$$

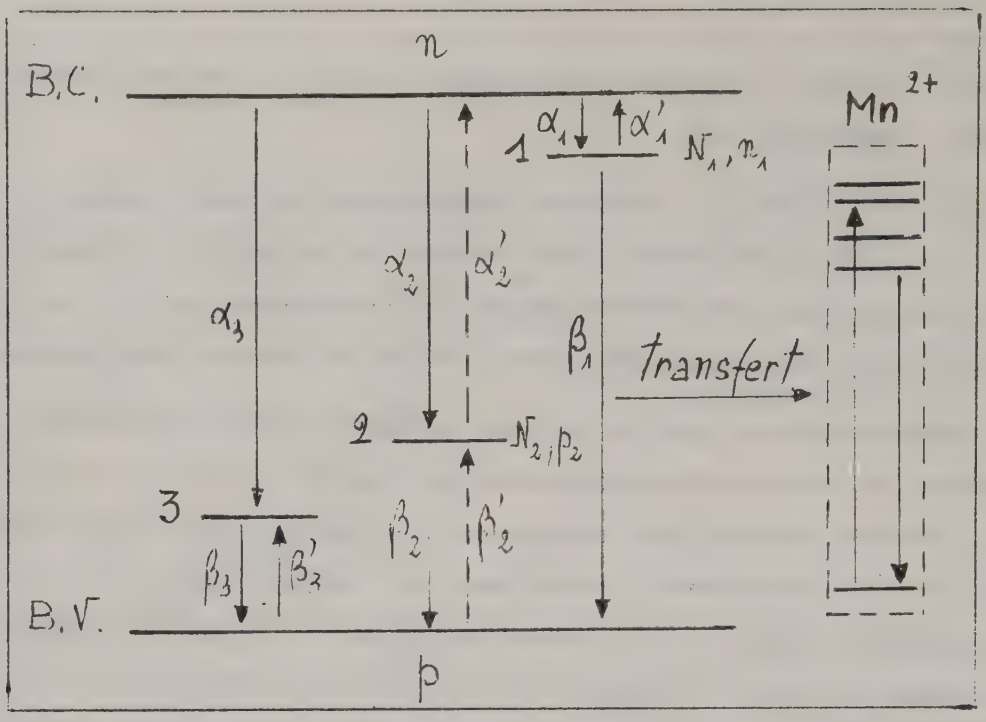
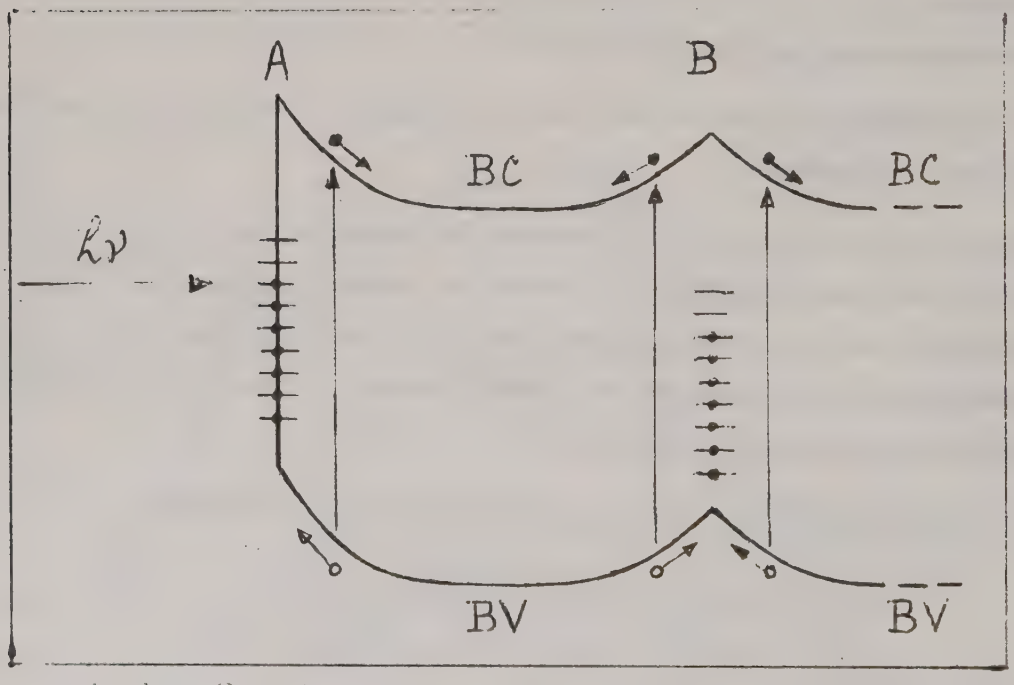


Figure 4.15

Diagramme d'énergie à trois niveaux localisés. Le niveau (1), proche de BC, est associé à Mn^{2+}. Le niveau (2) est non radiatif Le niveau (3) de type accepteur absorbe le rayonnement renforçateur ; il peut être aussi, éventuellement, un niveau de recombinaison non radiatif ou radiatif (cas du centre A).



A : barrière de surface ; B barrière interne

Figure 4.16

Diagramme de bandes en présence de barrières de potentiel

est une fonction croissante de p/n, et le nombre total de recombinaisons électron-trou est donné par

$$G = \alpha_2 \, n p_2 + \beta_1 \, p n_1 = \alpha_2 \, p_2 \, n \, (1 + W) \qquad (21)$$

où G est le nombre de paires électron-trou créées par le rayonnement en 1 sec.

En l'absence d'effet Auger, le rendement quantique s'écrit :

$$P = \frac{W}{1 + W} \qquad (22)$$

Ainsi, en libérant les trous fixés sur les niveaux (3), un rayonnement secondaire augmente p/n et, par suite, le rendement P.

Ce mécanisme est donc valable dans l'hypothèse 1. Mais il peut l'être aussi dans l'hypothèse 1+2 dès lors que la création de trous libres par le rayonnement secondaire entraine une diminution de n ($\alpha_2 \ll \beta_2$).

En effet, en présence d'interactions Auger seule une fraction A(n) des $\beta_1 n_1 p$ ions Mn^{2+} excités émet des photons. Or A(n) est fonction décroissante de n, à valeurs comprises entre 0 et 1. Si donc le rayonnement secondaire diminue la densité n d'électrons libres, A(n) croîtra en même temps que $\beta_1 \, n_1 \, p$ d'où un renforcement de l'émission Mn.

3ème cas : Les niveaux (2) et (3) sont des centres non radiatifs identiques. Le rayonnement secondaire absorbé par ces centres empêche alors les recombinaisons non radiatives de se produire, d'où une augmentation du nombre des recombinaisons radiatives (mécanisme valable dans l'hypothèse 1).

b) Considérons maintenant un sulfure dans lequel les densités de porteurs libres varient dans l'espace. Ces variations peuvent être causées :
- par un rayonnement dont la longueur de pénétration est faible,
- ou (et) par des défauts qui provoquent l'apparition de barrières de

potentiel en surface et en volume*.

En général on ne connait pas le profil de ces barrières. Mais comme nous l'avons déjà noté, nos sulfures étant de type n, on peut admettre que celles-ci correspondent le plus souvent à des charges d'espace positives comme par exemple sur la figure 4.16.

Dans ce cas les électrons libres engendrés dans les barrières sont repoussés par le champ électrique vers le pied de celles-ci ; tandis que les trous libres sont entrainés, en sens inverse, à l'intérieur de la charge d'espace où ils sont piégés. Il existera donc des régions du sulfure plus riches que d'autres en électrons libres et où par conséquent le rendement quantique radiatif sera plus faible.

En appliquant un rayonnement infrarouge approprié, on libère des trous dans tout l'espace atteint par le rayonnement excitateur. Les trous supplémentaires créés dans les barrières de type n et au voisinage de celles-ci (à des distances inférieures à la longueur de diffusion L_p) sont drainés par le champ vers le haut des barrières ; ils peuvent alors :
- provoquer une augmentation des recombinaisons radiatives dans des régions de barrière où le rendement est faible,
- et, éventuellement, se fixer sur des états du quasi continuum au centre des barrières, diminuant ainsi la hauteur de celles-ci et, par suite, la densité d'électrons libres dans les régions où le rendement radiatif est faible, d'où un effet de renforcement.

A la suppression de l'infrarouge, il faut un certain temps pour que les trous retournent à leur distribution d'équilibre dynamique (sans infrarouge), car une partie de ceux-ci, qui ont été piégés dans la charge d'espace, doivent en ressortir par diffusion thermique et contre le champ.

---

* W. A. Thornton (J. Electrochem. Soc. 108, 636 (1961) et P. Goldberg (J. Appl. Phys. 32, 1520 (1961)) ont dénombré en moyenne 15 barrières de potentiel par micron d'épaisseur de grain de ZnS électroluminescent ; ces barrières ayant pour origine des fautes d'empilement, des dislocations, etc...).

D'autre part, une barrière dont la hauteur aurait été diminuée par l'infrarouge, ne retrouvera son profil initial que lorsque les électrons auront réussi à surmonter celle-ci pour réoccuper les états du continuum sur lesquels se seraient fixé des trous. On peut ainsi expliquer la composante lente du temps de déclin de la luminescence renforcée.

L'effet de mémoire peut s'expliquer en admettant que l'infrarouge puisse être encore absorbé un certain temps après la suppression du rayonnement excitateur. Dans ce cas l'infrarouge, en agissant seul, peut provoquer des modifications du profil de barrière et de la population de porteurs dans la charge d'espace. Ces modifications persistant après la suppression de l'infrarouge, on peut observer, au rétablissement du rayonnement primaire, une émission renforcée dont le déclin est analogue à la composante lente évoquée ci-dessus.

La diminution du coefficient de renforcement ρ vers les grandes énergies d'excitation peut correspondre à une insuffisance de l'intensité infrarouge (ou du nombre de centres absorbeurs), compte tenu des grandes densités locales de porteurs libres obtenues avec des rayonnements de moins en moins pénétrants.

A haute température, les barrières de potentiel peuvent être beaucoup plus larges qu'à basse température et donc le champ électrique beaucoup plus faible. Dans ces conditions les trous ne seront guère entrainés dans les barrières, d'où un renforcement plus faible à 300 K qu'à 80 K.

Remarque sur les sulfures à deux bandes d'émission (Mn et SA)

Nous avons vu, au paragraphe 4.2.1.c, qu'avec ces sulfures le coefficient de renforcement ρ_{Mn} est maximum aux énergies d'excitation caractéristiques de l'émission SA (à 80 K ce maximum semble d'ailleurs en cacher un autre, plus faible, qui se situe plus près de l'absorption fondamentale). Ici l'infrarouge renforçateur est absorbé, notamment, par les centres A, et le mécanisme de renforcement doit correspondre, en partie du moins, à un transfert de trous des centres A au voisinage des ions Mn^{2+} où ils sont piégés : la compétition entre les deux centres de recombinaison radiatifs, SA et Mn, est modifiée au profit de ce dernier.

4.2.3.2 - Excitation interne au manganèse

Nous avons vu dans la section 4.2.1.a que l'émission due au manganèse dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ peut être renforcée même dans le cas où cet activateur est excité directement. Ceci implique :
- qu'une partie des ions Mn^{2+} se désexcitent non radiativement suivant des processus que nous allons tenter de passer en revue ci-dessous,
- ou qu'une partie des photons émis par ces ions soit absorbée par le matériau avant de s'évader de celui-ci ; ce cas sera considéré en particulier au chapitre 5.

a) Interactions Auger Mn^{2+}-électron libre :

Elles sont possibles puisque le rayonnement excitateur, qui est aussi absorbé en dehors de Mn^{2+}, peut engendrer des électrons libres. Le mécanisme de renforcement serait alors similaire à celui envisagé dans la section 4.2.3.1 (cas 2) : la création de trous libres par l'infrarouge entraine une diminution de la densité d'électrons libres et, par conséquent, celle de la probabilité d'interaction Auger, d'où un renforcement de l'émission Mn.

b) Interactions avec des centres non radiatifs (dans le visible) :

De tels centres pourraient être constitués par des impuretés présentes accidentellement dans le réseau : le fer par exemple, qui est l'élément dont la concentration est la plus importante dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ (à l'exception du manganèse). On pourrait alors concevoir une interaction entre des ions Mn^{2+} et Fe^{2+} voisins, laquelle deviendrait impossible si les trous créés par l'infrarouge changeaient l'état de charge de l'ion fer (Fe^{2+} devenant Fe^{3+}) ; on observerait dans ce cas un renforcement de l'émission Mn accompagné éventuellement d'un renforcement de l'émission (infrarouge ?) de paires Cl^{2-} - Fe^{3+} (celles-ci étant à l'origine de l'émission rouge de ZnS/Fe, Cl /67/).

Mais la concentration de fer dans nos sulfures ne dépasse guère 1% de celle du manganèse. Or les coefficients de renforcement mesurés ont des valeurs comprises entre 1,50 et 2. Pour que de telles valeurs puissent s'expliquer uniquement à partir d'une interaction Mn^{2+} excité - Fe^{2+}, il

faudrait donc que la proportion de Mn^{2+} excité soit faible, ce qui est probable, mais il serait aussi nécessaire que pratiquement tous les ions Fe^{2+} soient associés à des Mn^{2+} excités ce qui n'a aucune raison d'être.

Un couplage entre des ions Mn^{2+} et des piéges remplis d'électrons a été envisagé par Roppischer et al. /77/, mais dans ce cas on devrait obtenir un renforcement plus important à basse température qu'à la température ambiante ; en outre, l'intensité d'émission Mn devrait décroître lorsque la température diminue, or c'est le contraire qu'on observe dans nos sulfures.

En conclusion le renforcement observé lorsque Mn^{2+} est excité directement ne peut s'expliquer :

- qu'en admettant l'existence d'une interaction Auger Mn^{2+} - électron de conduction.

- ou en supposant qu'une partie des photons émis par le manganèse est absorbé par le sulfure ; le renforcement correspondant alors à une diminution de cette absorption par l'infrarouge (voir l'appendice B).

CHAPITRE 5

Ce chapitre concerne un phénomène trouvé presque fortuitement au cours de ce travail : la lumière diffusée dans certains cristaux peut être renforcée ou partiellement éteinte par une illumination secondaire de longueur d'onde différente. Après avoir présenté les principales caractéristiques de cet effet, nous montrons que, dans certaines conditions d'illumination, celles-ci sont analogues, voire identiques, à celles du renforcement et de l'effet de mémoire relatifs à la luminescence de (Zn, Cd)S/Mn, lorsque le manganèse est excité directement par des énergies inférieures au gap. Un modèle est esquissé pour relier ces divers phénomènes.

5.1 - VARIATIONS DE L'INTENSITE DE LA LUMIERE DIFFUSEE PAR UN CRISTAL SOUS UNE ILLUMINATION SECONDAIRE

5.1.1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'intensité de la lumière diffusée par certains cristaux II-VI peut être modifiée en illuminant ceux-ci avec un rayonnement de longueur d'onde différente.

Cet effet a été observé entre 5 K et 300 K dans des cristaux de ZnS, ZnSe et (Zn, Cd)S /117/, à l'aide du dispositif expérimental décrit sur la figure 5.1.

Un faisceau lumineux primaire (1) d'intensité I_p, qui émerge du monochromateur M_1, est concentré sur un cristal. La lumière diffusée perpendiculairement (faisceau 3) est détectée par un photomultiplicateur placé à la sortie du monochromateur M_3 (M_1 et M_3 sont accordés sur la même longueur d'onde λ_d ($h\nu_d$) avec la même largeur spectrale). Par ailleurs, la lumière secondaire d'intensité I_s et de longueur d'onde λ_s ($h\nu_s$) correspond au faisceau (2) issu du monochromateur M_2.

Les variations relatives de l'intensité du faisceau diffusé sont mesurées à l'aide du coefficient

$$D = \frac{I'_d}{I_d}$$

où I_d et I'_d représentent respectivement l'intensité du faisceau diffusé en l'absence et en présence d'une lumière secondaire.

Les variations du coefficient D en fonction de l'énergie de la lumière diffusée ($h\nu_d$) ou secondaire ($h\nu_s$) sont montrées sur les figures 5.2 et 5.3. On peut faire les remarques suivantes :

- la lumière diffusée est renforcée ($D > 1$) aux grandes longueurs d'onde du rayonnement secondaire (voir la figure 5.3). Par contre, lorsque

l'énergie de la lumière secondaire est supérieure à celle de la lumière diffusée cette dernière subit une extinction partielle ($D < 1$). Eventuellement on observe une "auto-extinction" (voir par exemple la courbe correspondant à $\lambda_d = 0,56\ \mu$ sur la figure 5.3) ;

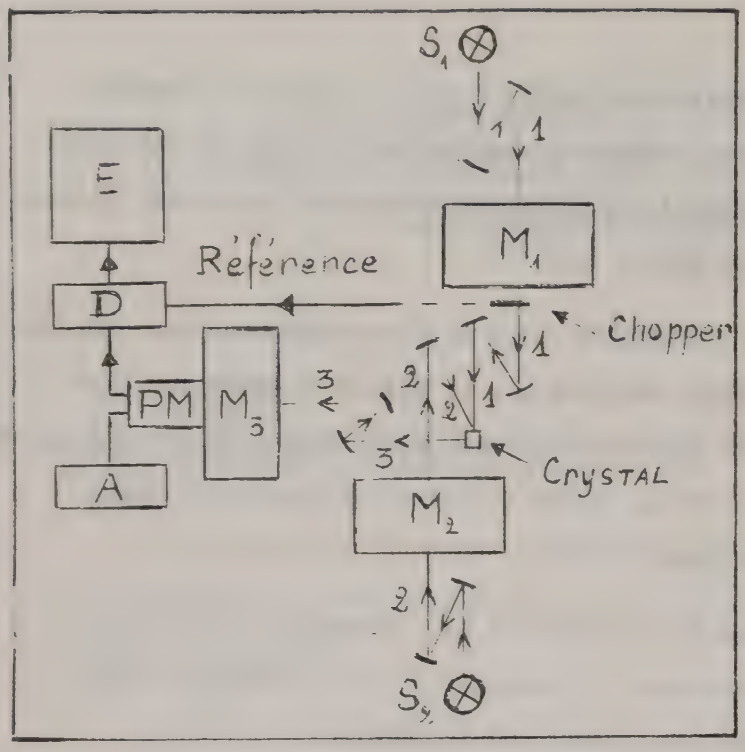
- l'effet de renforcement ou d'extinction de la lumière diffusée est maximal à des énergies $h\nu_d$ d'autant plus élevées que le gap du sulfure est plus grand : les courbes de la figure 5.2 se déplacent d'environ 0,50 eV lorsqu'on passe de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$ à ZnS (la même observation peut être faite avec les spectres de D sur la figure 5.3).

D'autre part, les courbes de la figure 5.4 a montrent que le renforcement ou l'extinction augmente avec l'intensité I_s de la lumière secondaire jusqu'à ce que D atteigne une valeur de saturation.

L'effet décroît quand I_p augmente, I_s restant constant (voir la figure 5.4b) : l'intensité I_s doit être d'autant plus grande pour atteindre la saturation que l'intensité I_p est plus élevée.

Enfin de grands temps de réponse sont observés à l'établissement de la lumière secondaire (de l'ordre de quelques minutes) et, surtout, à la suppression de celle-ci (de l'ordre de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures) /117/.

Nous avons examiné différents cristaux au microscope sur fond noir pour observer les "centres diffusants" en excitation primaire. Nous avons pu voir différents types de défauts (inclusions, fibres, etc...). Mais l'impossibilité d'installer, sur le montage utilisé, un dispositif d'illumination secondaire ne nous a pas permis de voir à l'oeil lesquels parmi ces centres diffusants voyaient leur luminance augmenter, ou si celle-ci augmentait dans la même proportion sur tous les centres, ou encore, si de nouveaux centres apparaissaient. De toute façon, étant donné les cinétiques des phénomènes, il n'est pas sûr que l'oeil soit sensible aux variations de la luminosité.



M_1, M_2, M_3 : monochromateurs
S_1, S_2 : sources de lumière
PM : photomultiplicateur
A : alimentation H. T.
D : détection synchrone
E : enregistreur

Nota : les monochromateurs M_1 et M_3 sont accordés sur la même longueur d'onde λ_d.

Figure 5.1 : Dispositif expérimental

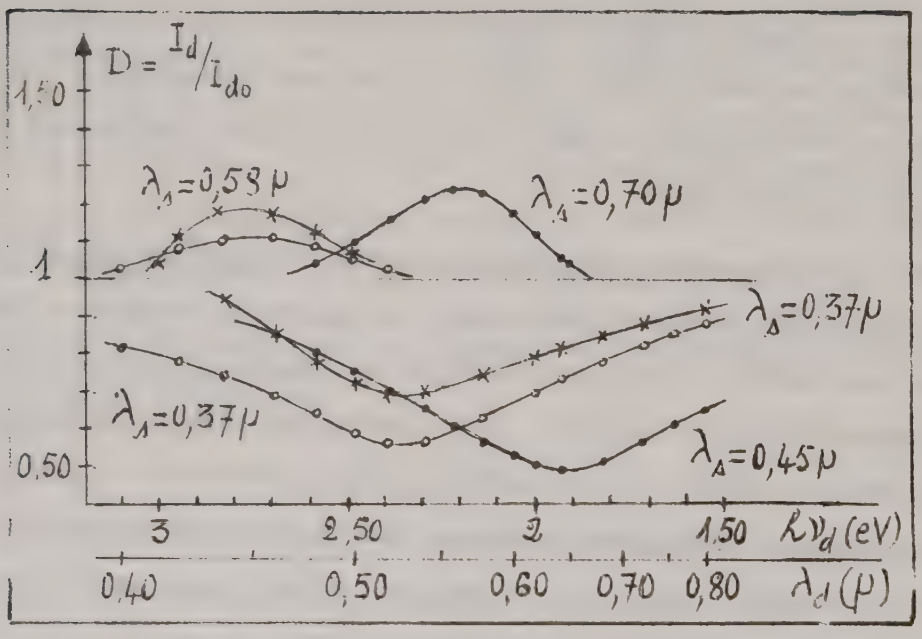


Figure 5.2

Variations du coefficient D en fonction de l'énergie des photons primaires dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (•) ; ZnS/Mn (o) et ZnS self-activé (x), à 300 K. (paramètre λ_s : longueur d'onde du rayonnement secondaire).

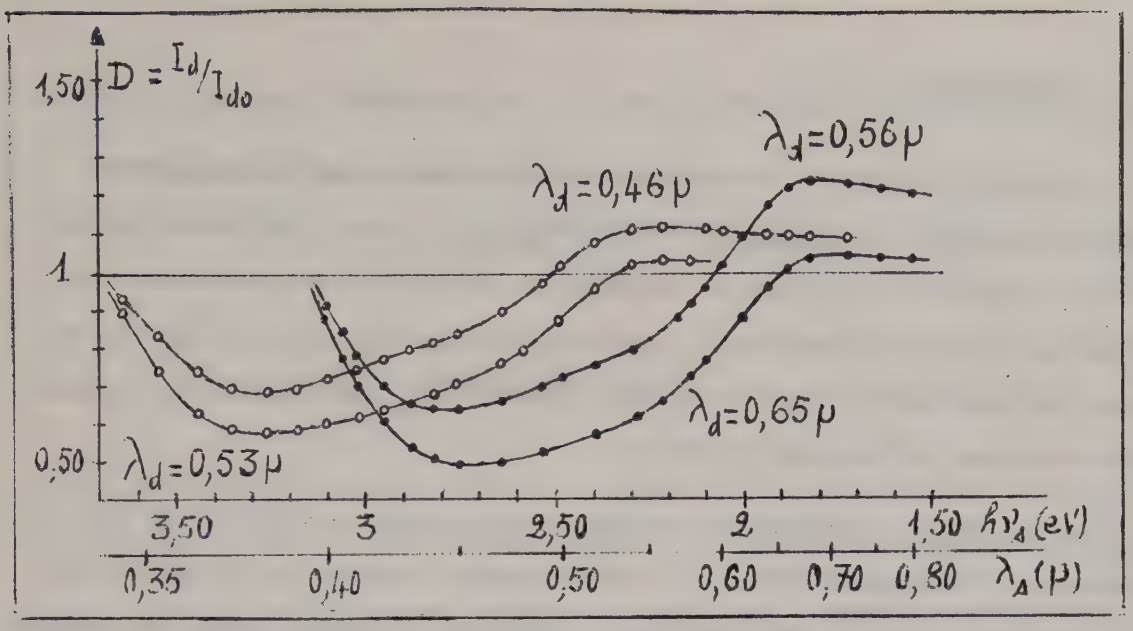


Figure 5.3

Variations du coefficient D en fonction de l'énergie des photons secondaires dans ($Zn_{0,5}$, $Cd_{0,5}$)S/Mn (•) et ZnS/Mn (o), à 300 K (paramètre λ_d : longueur d'onde du rayonnement primaire)

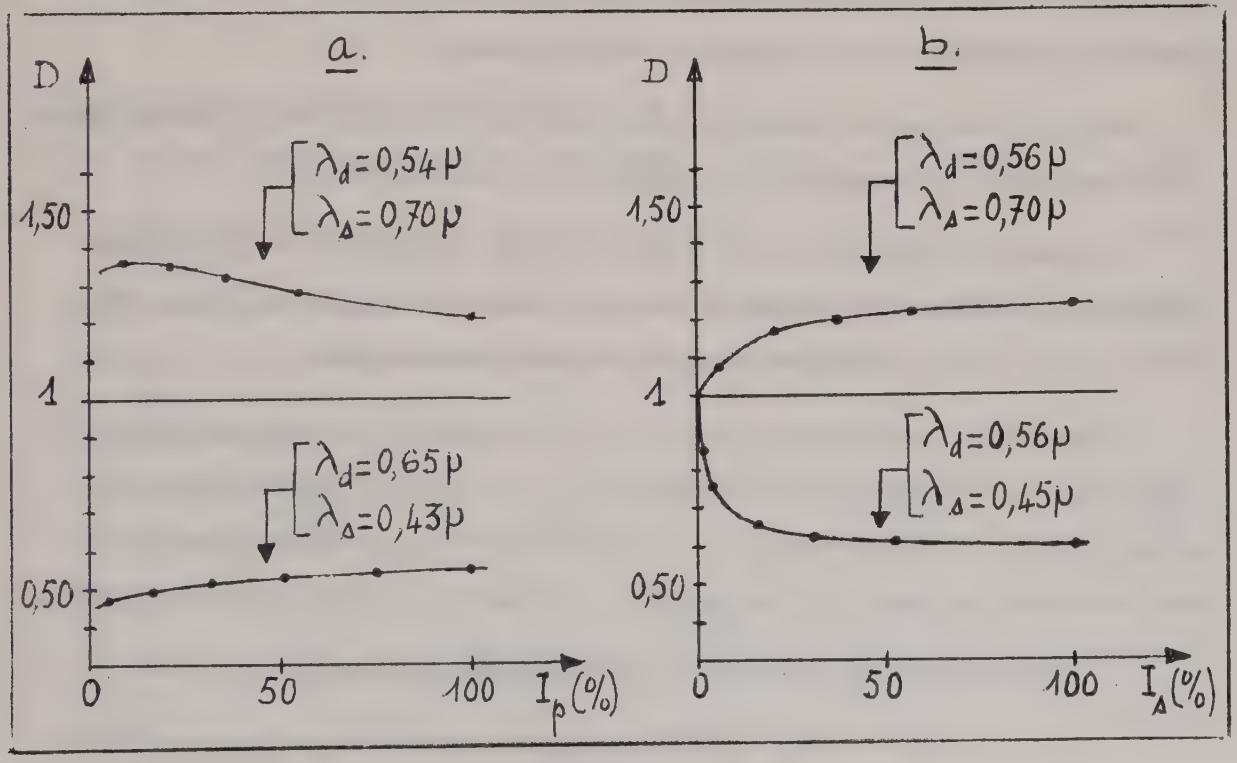


Figure 5.4

Variations du coefficient D, à 300 K, en fonction :

a) de l'intensité I_p du faisceau lumineux primaire (faisceau 1 sur la fig. 4.17).

b) de l'intensité I_s du faisceau lumineux secondaire (faisceau 2 sur la fig. 4.17)

5.1.2 - DISCUSSION

La diffusion observée serait due à des défauts dont au moins une dimension devrait être inférieure à la longueur d'onde. Son ampleur est telle qu'on pense à une diffusion résonante, surtout si on considère sa distribution spectrale (nous ne l'avons pas donnée ici car elle est variable avec la localisation dans le cristal, mais son allure générale est une croissance avec la longueur d'onde).

D'autre part, les grandes constantes de temps caractérisant les variations de l'intensité diffusée laissent penser que celles-ci seraient dues à une migration de porteurs qui viendraient changer l'état de charge des centres diffusants ou des centres absorbants éventuels.

Mais nos moyens expérimentaux étaient malheureusement trop sommaires pour voir si les variations de l'intensité de lumière diffusée correspondaient à une variation du pouvoir diffusant ou du coefficient d'absorption des centres, ou des deux à la fois ; sans oublier les facteurs de réflexion sur les faces opposées de l'échantillon qui, à priori, peuvent aussi être modifiés par l'illumination secondaire.

Nous allons tenter néanmoins de voir si certaines explications générales peuvent être considérées comme acceptables ou non.

Faisons d'abord un rapide calcul où l'on négligera les diffusions multiples, ce qui est normal, et les réflexions multiples ce qui l'est moins. Par contre l'échantillon pourra être inhomogène.

Soient $I(x)$ l'intensité lumineuse à la position x du trajet optique à l'intérieur de l'échantillon d'épaisseur L, α et β les coefficients d'absorption et de diffusion totale ; α et β peuvent être des fonctions de x, des intensités primaire et secondaire et d'autres variables envisageables.

A l'approximation linéaire, les équations de base sont :

$$dI(x) = -I(x)\left[\alpha(x) + \beta(x)\right] dx \qquad (1)$$

$$dI_d(x) = I(x)\,\beta(x)\,dx \qquad (2)$$

où I_d (x) désigne l'intensité de la lumière diffusée en x.

D'après (1) et (2) on peut écrire :

$$I(x) = I_o (1-R) \exp \left[- \int_o^x \alpha(x') + \beta(x') \quad dx' \right] \tag{3}$$

$$I_d = \int_o^L \beta(x) . \; I(x) \, dx \tag{4}$$

où I_o est l'intensité de la lumière incidente, R le coefficient de réflexion sur la face d'entrée de l'échantillon et I_d le flux total de lumière diffusée.

Sous illumination secondaire α , β , I, I_d subissent des variations δx, $\delta \beta$, δI et δI_d qui peuvent être fonction du temps. On peut écrire

$$\delta I_d = \int_o^L \left(I \, \delta \beta + \beta I \, \frac{\delta I}{I} \right) dx \tag{5}$$

D'après l'équation (1) on voit que :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial I}{I} \right) = - (\delta \alpha + \delta \beta) \tag{6}$$

Avec nos hypothèses simplificatrices on a :

- à la face d'entrée dans l'échantillon $I(o) = I_o (1 - R)$ (7)

- à la face de sortie hors de l'échantillon $I_t = I(L) (1 - R')$ (8)

où I_t est l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon et R' le coefficient de réflexion interne sur la face de sortie.

D'après (7) et (8) :

$$\left(\frac{\delta I}{I} \right)_{x=0} = - \frac{\delta R}{1-R} \tag{9}$$

$$\frac{\delta I_t}{I_t} = \left(\frac{\delta I}{I} \right)_{x=L} - \frac{\delta R'}{1 - R'} = \frac{\delta T}{T} \tag{10}$$

où T désigne le facteur de transmission.

D'après (6), (9) et (10)

$$\left(\frac{\delta I}{I} \right)_x = - \frac{\delta R}{1-R} - \int_0^x (\delta \alpha + \delta \beta) \, dx' \tag{11}$$

$$\frac{\delta T}{T} = - \frac{\delta R'}{1-R'} - \frac{\delta R}{1-R} - \int_o^L (\delta\alpha + \delta\beta)\, dx \qquad (12)$$

Muni des équations (5) (11) et (12) on peut considérer quelques hypothèses simples.

Hypothèse 1

Il y a variation du flux lumineux, au voisinage des centres, due à la seule variation de α sous illumination secondaire ($\delta\alpha \neq 0$, $\delta\beta = \delta R = \delta R' = 0$)

D'après (11) et (12) on a alors :

$$\left(\frac{\delta I}{I}\right)_x = - \int_o^x \delta\alpha\, dx' \qquad (13) \quad \text{et} \quad \frac{\delta T}{T} = - \int_o^L \delta\alpha\, dx \qquad (14)$$

Supposons que $\delta\alpha$ garde un signe constant le long de l'axe de propagation ox, on a alors

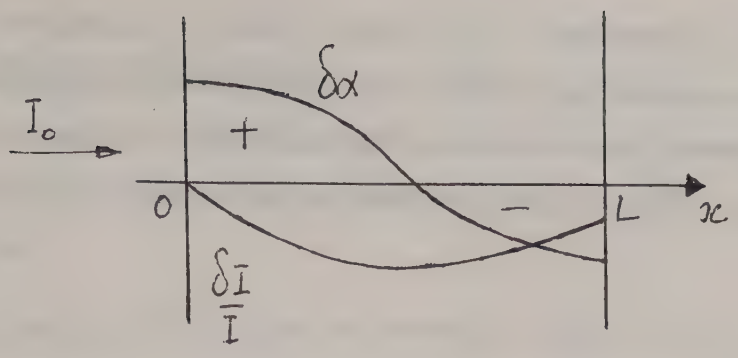
$$\left(\frac{\delta I}{I}\right)_x \text{ et } \frac{\delta T}{T} \text{ de même signe, et } \left|\frac{\delta I}{I}\right| < \left|\frac{\delta T}{T}\right|$$

car $x < L$; donc d'après (5) δI_d et δT ont le même signe. En outre,

$$|\delta I_d| = \int_o^L \beta I \left|\frac{\delta I}{I}\right| dx < \left|\frac{\delta T}{T}\right| \int_o^L \beta I\, dx = \left|\frac{\delta T}{T}\right| I_d \text{ d'après (4). Par}$$

suite $$\left|\frac{\delta I_d}{I_d}\right| < \left|\frac{\delta T}{T}\right| \qquad (15)$$

Supposons maintenant que l'inégalité (15) ne soit pas vérifiée, c'est-à-dire que l'on trouve, expérimentalement, l'inégalité de sens contraire. Il faut alors imaginer un cristal où les variations de $\delta\alpha$ soient fortement dissymétriques (β restant à peu près constant dans le cristal). D'après (13) et (14), $\delta\alpha$ serait, par exemple, positif au début du trajet lumineux et deviendrait négatif à la fin, de façon à avoir une valeur moyenne très faible (voir la figure ci- après).



Cette hypothèse ne doit pas être rejetée si le rayonnement secondaire est fortement absorbé. En effet dans ce cas le rayonnement a une faible profondeur de pénétration. On peut alors imaginer qu'il provoque une augmentation de α dans la zone d'absorption et qu'une migration de charges diminue α au delà de cette zone.

Hypothèse 2

Seul le pouvoir diffusant des centres est modifié par l'illumination secondaire ($\delta\beta \neq 0$, $\delta\alpha = \delta R' = 0$).

D'après (12) $\frac{\delta T}{T} = - \int_o^L \delta\beta \, dx$

Si $\delta\beta > 0$ on a $\delta I_d > 0$ et $\delta T < 0$

Si $\delta\beta < 0$ on a $\delta I_d < 0$ et $\delta T > 0$

donc δI_d et δT sont de signe opposé ; mais ceci est contraire à l'expérience. En effet, à chaque fois que cela était possible nous avons observé que δI_d et δT avaient le même signe.

En conclusion, avec les hypothèses simplificatrices faites au départ, on ne peut expliquer les effets décrits dans la section 5.1.1 par la seule variation du pouvoir diffusant β. Par contre nous avons vu qu'on ne peut exclure une explication basée sur la seule variation du coefficient d'absorption α dû à des défauts d'origine indéterminée.

Dans le cas où α et β varient l'un et l'autre, il n'est pas sûr que ces variations se produisent simultanément et au même endroit du parcours

de la lumière. Cependant, si les centres dont le coefficient d'absorption varie et ceux donnant une variation du coefficient de diffusion ont une origine commune, il y a couplage. On peut alors écrire au premier ordre $\delta\beta = -A\delta\alpha$, A étant indépendant de x mais pas de $h\nu_d$, $h\nu_s$, I_s, I et t.

5.2. RELATION AVEC CERTAINS EFFETS OBSERVES EN PHOTOLUMINESCENCE

5.2.1 - COMPARAISON AVEC LE RENFORCEMENT DE L'EMISSION Mn

a) Expérience

Celle-ci est réalisée avec le dispositif expérimental de la figure 5.1 et un cristal de $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$.

Les monochromateurs M_1 et M_2 sont calés à 0,58 μ avec une largeur spectrale de 100 Å.

1ère séquence (voir l'enregistrement 1 de la figure 5.5) :

L'émission Mn est excitée par un rayonnement de 0,49 μ (transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ de Mn^{2+}) issue du monochromateur M_2 ; elle est renforcée par un rayonnement infrarouge complexe ($\lambda_{i.r.} > 0,70\mu$) sélectionné par un filtre Schott RG 715 (ce rayonnement n'est pas représenté sur la figure 5.1)

- après avoir maintenu le cristal dans l'obscurité pendant 24 heures, on le soumet à la lumière excitatrice (instant t_o). On obtient alors l'émission Mn, laquelle décroît en intensité jusqu'à une valeur stable atteinte à l'instant t_1 (cet effet de fatigue correspond à une diminution de l'intensité d'émission d'environ 31 %) ;

- à l'instant t_1, le cristal est soumis au rayonnement infrarouge (le rayonnement excitateur étant maintenu). On observe alors un renfor-

cement permanent de l'émission ($\rho_{Mn} = 1,41$) ;

- le maximum du renforcement étant atteint, on coupe l'infrarouge (à l'instant t_2). L'intensité d'émission décroît alors jusqu'à sa valeur stable sans l'infrarouge.

2ème séquence (voir enregistrement 2, figure 5.5)

On répète les opérations de la première séquence mais cette fois en faisant arriver sur le cristal une lumière supplémentaire de 0,58 μ issue du monochromateur M_1. L'intensité lumineuse reçue par le P. M. est donc la somme de l'intensité d'émission Mn (L) et de l'intensité de lumière diffusée (I_d).*

L'examen de l'enregistrement 2 montre que les cinétiques sont semblables à celles observées dans la séquence 1. En outre, le coefficient de renforcement de la lumière reçue par le P. M. est presque le même (= 1,43).

Si on soustrait l'enregistrement 1 de l'enregistrement 2, on obtient l'enregistrement 3 (fig. 5.5) qui représente l'évolution de l'intensité diffusée ($\lambda_d = 0,58\,\mu$) :

- entre t_o et t_1 il y a un effet d'extinction par la lumière de 0,49 μ (diminution de 33% de l'intensité à t_o),

- entre t_1 et t_2 la lumière diffusée est renforcée (D = 1,48 alors que $\rho_{Mn} = 1,41$) ,

- au delà de t_2 on observe un déclin presque identique à celui de la luminescence renforcée.

L'évolution de l'intensité de la lumière diffusée ($\lambda_d = 0,58\,\mu$) en l'absence de la radiation de 0,49 μ est montrée par l'enregistrement 4

---

* L'intensité I_p de la lumière issue de M_1 était ajustée de sorte qu'en présence de la lumière de 0,49 μ, la valeur stable de l'intensité diffusée I_d (à l'instant t_1) soit à peu près égale à celle de la luminance L au même instant t_1.

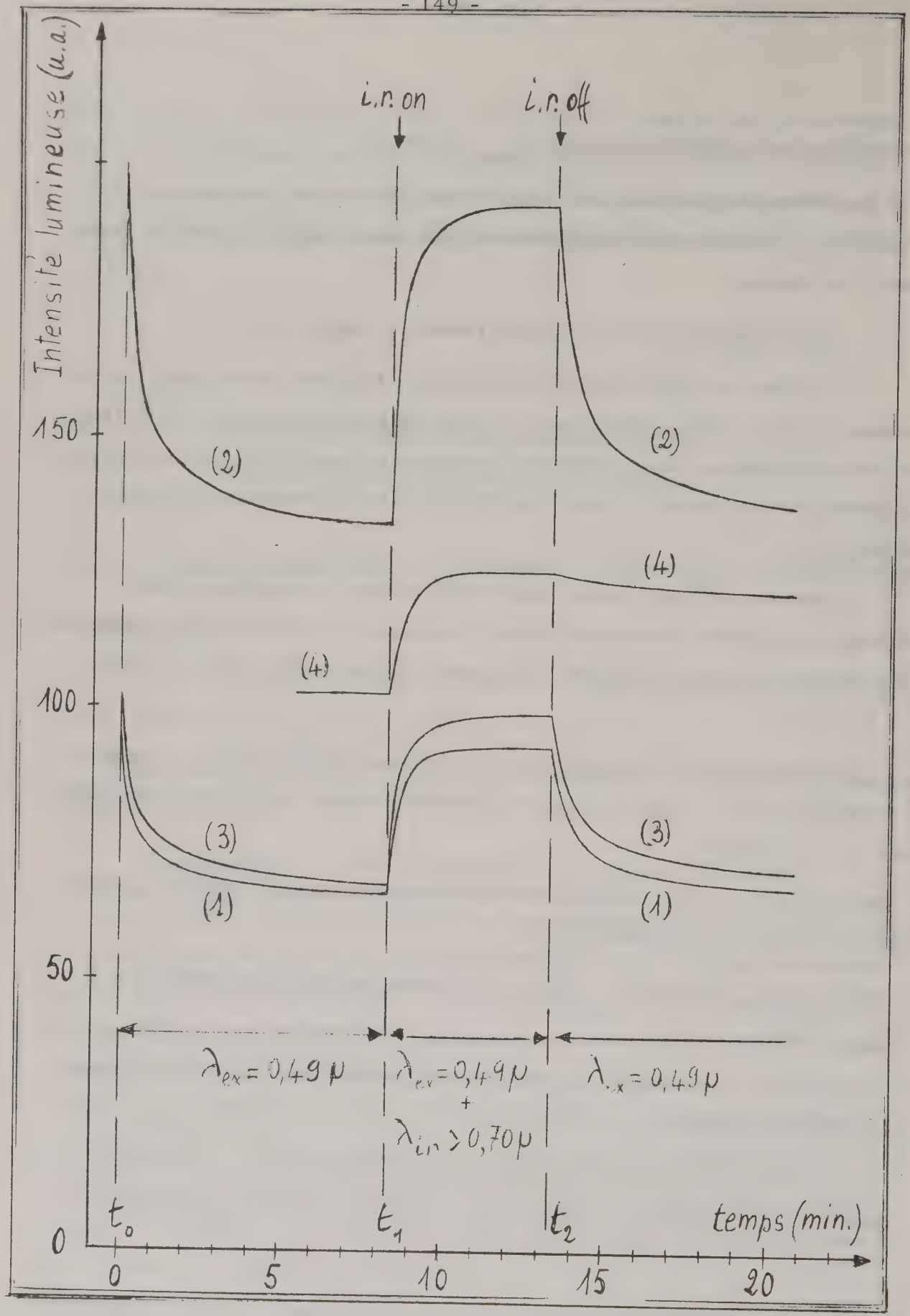


Figure 5.5

(1) Enregistrement 1 ($\rho_{Mn} = 1,41$) ; (2) Enregistrement 2 (coefficient de renforcement = 1,43) ; (3) Enregistrement 3 (D=1,48) ; (4) Enregistrement 4 (D = 1,21)

(fig. 5.5), toute chose égale d'ailleurs. On peut noter que le temps de déclin, après coupure de l'infrarouge, est extrêmement long (de l'ordre de plusieurs heures).

b) Commentaire

L'enregistrement 3 montre :

- que la lumière diffusée est éteinte par le rayonnement de 0,49 μ, ce que nous avions déjà vu au paragraphe 5.1.1.,

- et que l'infrarouge ($\lambda_{i.r.} > 0,70\ \mu$) tend, au moins apparemment, à neutraliser cette extinction, d'où le renforcement observé.

De ce dernier point de vue, le renforcement obtenu sur l'enregistrement 4 pourrait traduire l'existence d'une auto-extinction de la lumière diffusée de $\lambda = 0,58\ \mu$.

La quasi-identité des enregistrements 1 et 3 semble indiquer que l'effet de fatigue de l'émission Mn, entre les instants t_o et t_1, n'est autre qu'une extinction de cette émission par la lumière de 0,49 μ : celle-ci exciterait l'émission du manganèse et, par ailleurs, provoquerait sa réabsorption dans le cristal. Les renforcements dans les deux enregistrements pourraient résulter des mêmes processus.

Signalons enfin l'existence d'effets de mémoire dont les temps de déclin sont voisins de ceux des renforcements et des effets de fatigue (ou d'extinction).

5.2.2 - EXTINCTION DE L'EMISSION Mn PAR UN RAYONNEMENT D'ENERGIE AU MOINS EGALE A CELLE DU RAYONNEMENT EXCITATEUR

La figure 4.11a du précédent chapitre présente le spectre d'excitation de l'émission Mn obtenu en soumettant le cristal $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ (M 510) à un rayonnement secondaire de 0,45 μ (à cette longueur d'onde l'émission du sulfure est très faible). La comparaison de ce spectre avec celui qui est obtenu en l'absence d'illumination secondaire (fig. 4.11) montre

que l'émission Mn est partiellement éteinte dans la région des trois premières bandes d'absorption de l'ion Mn^{2+}. On voit en outre que le coefficient d'extinction $\rho_{0,45}$ décroît avec l'énergie d'excitation primaire (de 0,45 μ à 0,56 μ).

L'influence de l'illumination secondaire (0,45 μ) sur la bande d'émission du manganèse excitée à 0,49 μ ($\simeq$ 2,50 eV) est aussi présentée sur la figure 4.11b. On observe que le coefficient $\rho_{0,45}$ est pratiquement constant sur toute l'étendue de la bande.

5.3 - DISCUSSION

Les observations rapportées dans la partie 5.2 suggèrent que la lumière d'énergie inférieure au gap (et donc celle produite par Mn^{2+}) peut être absorbée à cause de défauts étendus (dislocations par exemple) dont la présence engendre un quasi-continuum d'états. L'illumination secondaire modifirait le coefficient d'absorption de ces défauts et, par suite, provoquerait un renforcement ou une extinction de l'intensité lumineuse sortant de l'échantillon.

Ainsi dans $(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S/Mn$ le renforcement de l'émission Mn dans la région des premières bandes de cet activateur pourrait être attribuée à une diminution du coefficient d'absorption évoqué ci-dessus.

Ce ne serait pas le cas à l'absorption fondamentale du réseau car dans ce domaine l'effet décrit dans la partie 5.1 est faible ou inexistant (voir les figures 5.2 et 5.3) : dans ce domaine les pertes de lumière sont dues à un effet Auger ou à des recombinaisons non radiatives.

Nous avons vu dans la partie 5.2 qu'un rayonnement de 0,45 μ diminue l'émission Mn ; ceci est probablement vrai aux longueurs d'onde supérieures : les énergies qui excitent directement le manganèse augmenteraient également l'absorption due aux défauts.

Les effets présentés dans la partie 5.1 pourraient aussi s'expliquer en admettant l'existence d'une diffusion résonante de la lumière par des

défauts étendus du type dislocation (ou autres). Le renforcement et l'extinction de la diffusion correspondrait, par exemple, à un changement de l'état de charge des défauts et, corrélativement, à une modification de la densité des porteurs libres en volume. Les cinétiques lentes des divers effets observés (aussi bien en photoluminescence) correspondraient aux temps nécessaires à la modification de l'état de charge des défauts. Le renforcement de l'émission Mn correspondrait, du moins en partie, à une augmentation de l'efficacité quantique due au changement de la densité de porteurs libres.

Mais de ce point de vue on ne voit pas pourquoi ρ et D sont du même ordre de grandeur.

Il semble de toute manière qu'un effet d'absorption existe, celui-ci n'étant pas nécessairement dû aux mêmes défauts que ceux intervenant dans la diffusion.

APPENDICE A

Nous nous limiterons ici à des considérations théoriques sommaires sur la distribution et le comportement des électrons et des trous dans les semi-conducteurs à grand gap, à l'équilibre thermique et sous irradiation. Pour plus de détails on peut se reporter aux ouvrages spécialisés tels que ceux mentionnés à la fin de cet appendice.

A.1 - Densités des porteurs libres à l'équilibre thermique

Dans un semi-conducteur en équilibre thermique à la température T, les distributions des électrons et des trous entre les bandes du cristal et les différents niveaux d'impuretés ou de défauts sont caractérisées par le niveau de Fermi F.

En particulier, lorsque le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite à plusieurs kT des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) (cas des semi-conducteurs non dégénérés), les densités n_o et p_o des électrons et des trous "libres" sont données par les relations :

$$n_o = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right) \quad \text{et} \quad p_o = N_v \exp\left(-\frac{F - E_v}{kT}\right) \qquad (a.1)$$

où E_c et E_v sont respectivement les énergies au bas de BC et au sommet de BV

Les quantités N_c et N_v, qui représentent les densités effectives d'états de BC et BV, ont pour expression :

$$N_{c_v} = 2\left(\frac{2\pi m_{c_v} kT}{h^2}\right)^{3/2} = 4,83.10^{15}\left(\frac{m_{c_v}}{m_o}\right)^{3/2} T^{3/2}\ cm^{-3} \qquad (a.2)$$

où m_c (m_v) est la masse effective de l'électron (du trou) et m_o désigne la masse de l'électron libre (au sens usuel). A 300 K, par exemple, N_c et N_v sont égales à $2,5.10^{19}\ cm^{-3}$ si $m_c = m_v = m_o$

Des relations (a.1) on tire la loi dite d'action de masse

$$n_o p_o = N_c N_v \exp(-Eg/kT) \qquad (a.3)$$

où Eg est la largeur de la bande interdite.

A partir de (a.3) on peut définir un niveau d'énergie de référence, appelé niveau de Fermi intrinsèque (F_i), par les relations suivantes :

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - F_i}{kT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{F_i - E_v}{kT}\right) = \sqrt{N_c N_v}\exp(-Eg/2kT) \qquad (a.4)$$

A.? - Equations de base décrivant le comportement des électrons et des trous excités par un rayonnement ionisant

Considérons un solide du type composé II-VI dans lequel un rayonnement ionisant (photons UV ou X, rayons α ou cathodiques ...) crée G paires électron-trou par cm^3 et par seconde, sans modifier la température (T) du réseau (et sans créer de défauts). Supposons, en outre, que ce solide ne contient que des impuretés ou des défauts de type accepteur ou donneur.

En désignant par n et p les densités d'électrons et de trous libres, par n_j la densité d'électrons fixés sur les N_j donneurs de type j et par p_i la densité de trous fixés sur les M_i accepteurs de type i (voir le schéma de niveaux sur la figure A.1), les équations qui décrivent le comportement des porteurs libres et le trafic de recombinaison électron-trou ont pour expression (si on néglige la formation d'excitons, les recombinaisons directes bande à bande et les transitions donneur-accepteur (DA) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \sum_i \left[\alpha_i n p_i - \alpha'_i (M_i - p_i) \right] - \sum_j \left[\delta_j n (N_j - n_j) - \delta'_j n_j \right] + \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{j}_n \qquad \text{(a. 5)}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \sum_i \left[\gamma_i p (M_i - p_i) - \gamma'_i p_i \right] - \sum_j \left[\beta_j p n_j - \beta'_j (N_j - n_j) \right] - \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{j}_p \qquad \text{(a. 6)}$$

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = \delta_j n (N_j - n_j) - \delta'_j n_j + \beta'_j (N_j - n_j) - \beta_j p n_j \qquad j = 1, 2, \ldots \qquad \text{(a. 7)}$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = \alpha'_i (M_i - p_i) - \alpha_i n p_i + \gamma_i p (M_i - p_i) - \gamma'_i p_i \qquad i = 1, 2, \ldots \qquad \text{(a. 8)}$$

Figure A. 1

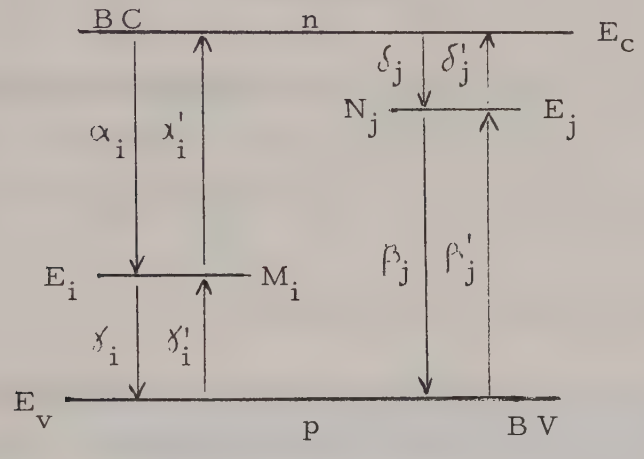


Schéma de niveaux

Dans ces équations :

- les lettres grecques représentent les probabilités de transitions entre les niveaux d'énergie localisés et les bandes ; on a par exemple pour le niveau i

$$\alpha_i = v_n \sigma_{ni} \qquad \gamma_i = v_p \sigma_{pi}$$

$$\text{et} \quad \frac{\alpha'_i}{\alpha_i} = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_i}{kT}\right) \qquad \frac{\gamma'_i}{\gamma_i} = N_v \exp\left(-\frac{E_i - E_v}{kT}\right) \qquad \text{(a. 9)}$$

où σ_{ni} et σ_{pi} sont respectivement les sections efficaces de capture de l'électron libre et du trou libre par le niveau i ; et où v_n et v_p sont les vitesses moyennes d'agitation thermique de ces porteurs libres ;

- les vecteurs $\vec{j}_n$ et $\vec{j}_p$ sont les densités de courants (d'électrons et de trous) qui apparaissent éventuellement dans le matériau.

Lorsque ces courants sont dus à la présence d'un champ électrique appliqué et à la diffusion thermique des porteurs de charge on a :

$$\vec{j}_n = e\,(n\,\mu_n \vec{E} + D_n \overrightarrow{\text{grad}}\, n)$$
$$\vec{j}_p = e\,(p\,\mu_p \vec{E} - D_p \overrightarrow{\text{grad}}\, p) \qquad \text{(a.10)}$$

les mobilités μ étant liées aux coefficients de diffusion thermique D par la relation d'Einstein

$$\mu = \frac{e}{kT} D, \qquad \text{(a.11)}$$

et le champ électrique $\vec{E}$ connecté à la charge d'espace par l'équation de Poisson :

$$\left[p + \sum_j (N_j - n_j)\right] - \left[n + \sum_i (M_i - p_i)\right] = \frac{1}{e} \text{div}\, \varepsilon_s \vec{E} \qquad \text{(a.12)}$$

où ε_s est la permittivité statique du matériau.

Remarque 1. Dans le cas où les transitions DA ne peuvent être négligées (ou assimilées à des transitions entre niveaux et bandes), les équations (a.7) et (a.8) doivent être modifiées. Mais la formulation mathématique des termes qui rendent compte de ce type de transition n'est possible, pratiquement, que dans des cas simples et en faisant certaines hypothèses sur la distribution statistique des accepteurs et des donneurs dans le matériau.*

Remarque 2. Les équations (a.5) et (a.6), appelées équations de continuité, peuvent s'écrire sous la forme :

---

* voir : 1) Dohler G.H., Phys. Status Solidi B 45, 705 (1971)
2) Allen J.W., Phys. Rev. B 9, 1564 (1974)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = g - \frac{n}{\tau_n} + \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{j}_n$$
$$\frac{\partial p}{\partial t} = g - \frac{p}{\tau_p} - \frac{1}{e} \operatorname{div} \vec{j}_p \qquad \text{(a. 13)}$$

où τ_n et τ_p, qui représentent les durées de vie des électrons et des trous, sont fonction de n, p, n_j et p_i.

En régime permanent les équations précédentes donnent, compte tenu de (a.10) :

$$g - \frac{n}{\tau_n} + \mu_n n \operatorname{div} \vec{E} + \mu_n \vec{E} . \overrightarrow{\operatorname{grad}} n + D_n \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} n = 0$$
$$g - \frac{p}{\tau_p} - \mu_p p \operatorname{div} \vec{E} - \mu_p \vec{E} . \overrightarrow{\operatorname{grad}} p + D_p \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} p = 0 \qquad \text{(a. 14)}$$

En outre, dans les régions où il n'y a ni source de courant, ni accumulation de charges, la densité de courant total $\vec{j}_n + \vec{j}_p$ se conserve. On a $\operatorname{div} (\vec{j}_n + \vec{j}_p) = 0$ et par suite d'après (a. 13)

$$\frac{n}{p} = \frac{\tau_n}{\tau_p}$$

En admettant que τ_n / τ_p est indépendant de n et p, et en remarquant que $D_n \mu_p = D_p \mu_n$, l'élimination du champ électrique E entre les équations (a. 14) conduit aux équations de diffusion ambipolaire

$$g - \frac{n}{\tau_n} + \frac{2 D_n \mu_p \tau_p}{\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p} \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} n = 0$$
$$g - \frac{p}{\tau_p} + \frac{2 D_p \mu_n \tau_n}{\mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p} \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad}} p = 0 \qquad \text{(a. 15)}$$

Dans le cas où n et p ne dépendent que d'une seule coordonnée spatiale (x), on voit aisément que les solutions des équations (a. 15) sont en $\exp(\pm x/L)$.

La quantité $L = \left(\frac{2 D_p \tau_p \mu_n \tau_n}{\mu_p \tau_p + \mu_n \tau_n} \right)^{1/2}$, appelée longueur de diffusion ambipolaire, représente la distance moyenne sur laquelle l'énergie est

transportée par les porteurs de charge pendant leur durée de vie.

Si, par exemple, $n \gg p$ ($\tau_n \gg \tau_p$) de sorte que $\mu_n \tau_n \gg \mu_p \tau_p$, on a alors $L = (2D_p \mu_p)^{1/2}$. Ceci montre que si les porteurs majoritaires sont beaucoup plus nombreux que les porteurs minoritaires, le transport de l'énergie est gouverné par les porteurs minoritaires (ici les trous).

Les valeurs des paramètres de transport les plus fréquemment données dans la littérature sont :

- pour ZnS

$\mu_n \simeq 120\ cm^2/V.s$	à 300 K
$\mu_p \simeq 5\ cm^2/V.s$	à T > 400 K
$L \simeq 10^{-1} - 1\ \mu$	à 300 K

- pour CdS

$\mu_n \simeq 340\ cm^2/V.s$	à 300 K
$\mu_p \simeq 15\ cm^2/V.s$	à 300 K
$L \simeq 10^{-1} - 5\ \mu$	à 300 K
et $10^{-2}\ \mu$	à 100 K

$\tau_n \simeq 10^{-6}$ s $\tau_p \simeq 10^{-7} - 10^{-6}$ s

(Les valeurs ci-dessus étaient obtenues avec des monocristaux relativement exempts de défauts).

A. 3 - Centres de recombinaison et pièges

Lorsqu'un électron libre (un trou libre) est capturé par une impureté ou un défaut de réseau, sur un niveau d'énergie situé dans la bande interdite, il peut ou se recombiner avec un porteur de charge opposé, ou être réexcité thermiquement vers la bande de conduction (la bande de valence). Si la probabilité de réexcitation thermique est beaucoup plus grande que la probabilité de recombinaison le niveau est un piège à électron (à trou) ; dans le cas contraire il constitue un centre de recombinaison.

1) Les pièges à électrons (à trous) correspondent à des niveaux d'énergie proches de la bande de conduction (la bande de valence). Leur degré d'occupation est déterminé par les conditions d'équilibre thermique

entre les niveaux et la bande de conduction (la bande de valence).

2) Les niveaux de recombinaison sont en général plus éloignés de BC et BV que les pièges ; leur degré d'occupation par les électrons ou les trous est déterminé principalement par les cinétiques de recombinaison.

Lorsqu'un matériau est soumis à une excitation constante, il s'établit un équilibre dynamique où le niveau de Fermi peut être remplacé par deux quasi-niveaux de Fermi, un pour les électrons (F_n) et un pour les trous (F_p). Ces niveaux sont définis par les relations suivantes (analogues aux relations (a. 1)) :

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F_n}{kT}\right) \quad ; \quad p = N_v \exp\left(-\frac{F_p - E_v}{kT}\right) \qquad \text{(a. 16)}$$

où n et p sont respectivement les densités d'électrons et de trous libres.

Un des intérêts des quasi-niveaux de Fermi réside dans le fait qu'en première approximation :

- les niveaux d'énergie compris entre F_p et F_n constituent des centres de recombinaison ;
- alors que les niveaux situés d'une part entre F_n et BC et d'autre part entre F_p et BV, se comportent respectivement en pièges à électrons et en pièges à trous.

On voit ainsi, qu'un piège, à un certain niveau d'excitation, peut devenir un centre de recombinaison à un autre niveau d'excitation, et inversement.

Lorsqu'un niveau d'énergie (E_i) est en quasi-équilibre avec la bande de valence, on a

$$\gamma_i p (N_i - p_i) \simeq \gamma'_i p_i$$

et par conséquent, d'après (a. 9) et (a. 16)

$$p_i \simeq N_i \left[1 + \frac{N_v}{p} \exp\left(-\frac{E_i - E_v}{kT}\right)\right]^{-1} = N_i \left[1 + \exp\left(\frac{F_p - E_i}{kT}\right)\right]^{-1} \qquad \text{(a. 17)}$$

De même si un niveau E_j est en quasi équilibre avec la bande de conduction on a

$$n_j = N_j \left[1 + \frac{N_c}{n} \exp\left(-\frac{E_c - E_j}{kT}\right)\right]^{-1} = N_j \left[1 + \exp\left(\frac{E_j - F_n}{kT}\right)\right]^{-1} \qquad \text{(a. 18)}$$

Les relations (a. 17) et (a. 18) montrent les quasi-niveaux de Fermi, F_n et F_p donnent, avec une bonne approximation, le degré d'occupation des niveaux d'énergie dont le comportement en piège (à électron ou à trou) est très marqué.

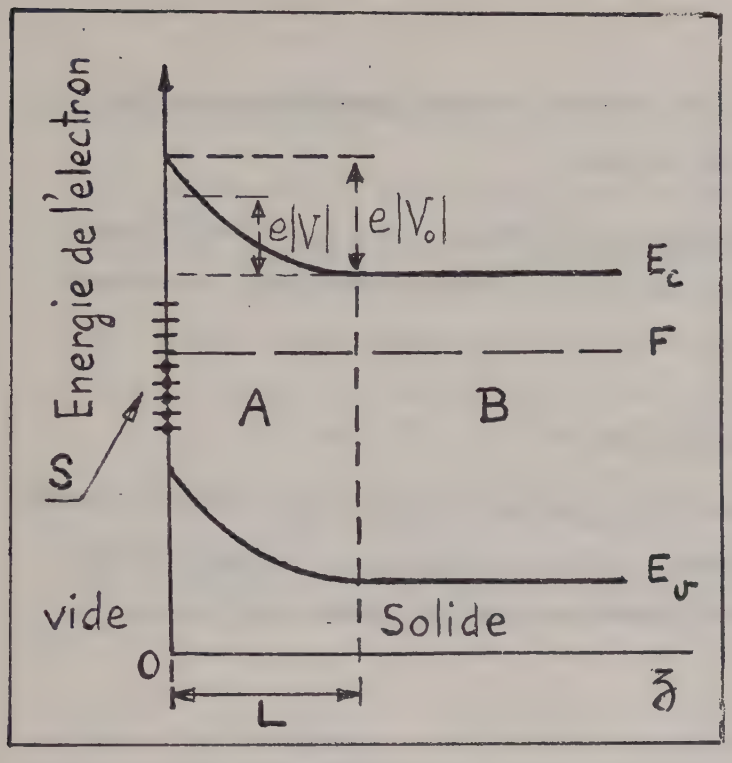
A. 4 - Barrières de potentiel

Les barrières de potentiel sont dues par exemple
- à des états de surface produits par des impuretés adsorbées ou par l'arrêt même de la périodicité du potentiel cristallin ;
- ou à des défauts étendus dans le volume du matériau : dislocations, joints de grain, inclusions, etc. . .

1) Barrière de surface

Les états localisés à la surface d'un cristal constituent des accepteurs, des donneurs ou des pièges. Selon leur position par rapport au niveau de Fermi, leur occupation va créer une charge électrique superficielle positive ou négative. Pour conserver au matériau sa neutralité électrique globale, il faut que cette charge soit compensée par une charge de signe opposé. Ceci entraine l'existence au voisinage de la surface d'une région de charge d'espace dans laquelle la densité des porteurs libres est différente de celle du volume. Les énergies des bandes de valence et de conduction par rapport au niveau de Fermi sont donc des fonctions "covariantes" de la distance à la surface. On a ainsi des barrières de surface dont la figure A.2 donne un exemple : cas d'un semi-conducteur de type n où la densité d'électrons libres est plus petite au voisinage de la surface qu'en volume (couche d'appauvrissement).

Dans la barrière (supposée plane), le potentiel V(z), à une distance z de la surface, est déterminé à l'aide de l'équation de Poisson (a. 12) ;



S : états de surface
A : couche d'appauvrissement
B : volume du cristal
F : niveau de Fermi
L : largeur de la barrière
$e|V_o|$: hauteur de la barrière
$(e > 0 \ , \ V(z) < 0)$

Figure A. 2

celle-ci peut encore s'écrire :

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{e}{\varepsilon_o \varepsilon}\left\{\left[p' + \sum_j (N_j - n'_j)\right] - \left[n' + \sum_i (M_i - p'_i)\right]\right\} \qquad (a.19)$$

où n', p', n'_j, p'_i sont des fonctions de z représentant les différentes densités de porteurs (libres ou liés) dans la barrière.

A l'équilibre thermique on a

$$n' = n \exp\left(\frac{eV(z)}{kT}\right) \quad ; \quad p' = p \exp\left(-\frac{eV(z)}{kT}\right) \qquad (a.20)$$

$$n'_j = N_j\left[1 + \frac{N_c}{n}\exp\left(-\frac{E_c - E_j}{kT}\right)\exp\left(-\frac{eV(z)}{kT}\right)\right]^{-1} \quad ; \quad p'_j = N_i\left[1 + \frac{N_v}{p}\exp\left(-\frac{E_i - E_v}{kT}\right)\exp\left(\frac{eV(z)}{kT}\right)\right]^{-1}$$

où n et p, qui représentent les densités de porteurs libres en volume, sont donnés par (a. 1).

On pourrait montrer que les relations (a. 20) sont aussi valables lorsque le solide est excité par un rayonnement ionisant, à condition :

- que les niveaux d'énergie localisés soient en quasi équilibre avec la bande de conduction ou la bande de valence,

- et, en outre, que les quasi-niveaux de Fermi, F_n et F_p, varient relativement peu du volume à la surface du solide ; les densités n et p seraient alors données par (a. 16).

2) Barrière due à une dislocation

Les dislocations en coin dans les structures blende ou wurtzite peuvent être à l'origine de niveaux accepteurs /17/ ou donneurs. Il s'agit dans ce cas de bandes de niveaux dues aux liaisons brisées (pendantes) situées le long de ces défauts.

Le degré d'occupation d'une bande dépend de sa position vis-à-vis du niveau de Fermi. Par exemple dans un matériau de type n, ce niveau peut être suffisamment élevé pour que la bande soit en grande partie pleine d'électrons : l'état de charge de la dislocation correspond alors à une charge linéaire négative. La neutralité électrique globale du cristal est assurée par une charge d'espace positive de symétrie cylindrique autour de la dislocation (voir : Morrison, Phys. Rev. 104, 619, 1956), d'où l'existence d'une barrière de potentiel telle que celle qui est représentée sur la figure A. 3.

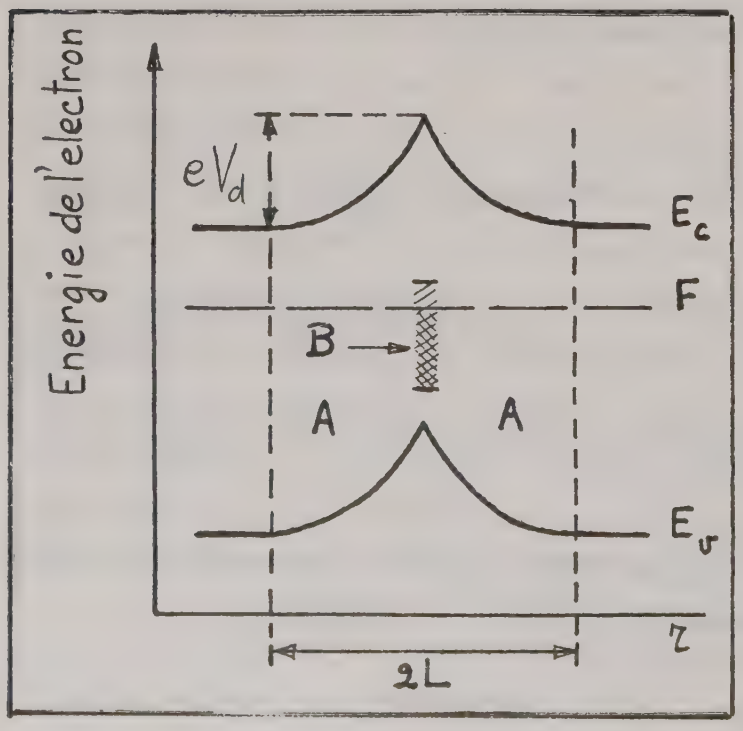


Figure A. 3

B : bande d'accepteurs

A : couche d'appauvrissement

F : niveau de Fermi

2L : largeur de la barrière

eV_d : hauteur de la barrière

($e > 0$)

Références bibliographiques :

1. J. S. Blakemore, Semiconductor Statistics, Pergamon Press (1962)

2. A. Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, John Wiley (1963)

3. R. H. Bube, Photoconductivity of Solids, JohnWiley (1960)

4. S. M. Ryvkin, Photoelectric effects in Semiconductors, Consultants Bureau, N. Y. (1964)

5. A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, Semiconductors Surfaces, North-Holland Publishing C°, Amsterdam (1965)

6. W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, D. Van Nostrand C°, Inc., Princeton, New Jersey (1959)

APPENDICE B

On considère ici une poudre de luminophore dans laquelle la lumière émise est en partie réabsorbée, et on étudie, d'une façon simplifiée, les modifications du flux lumineux émergeant de cette poudre, dans le cas où un rayonnement secondaire, par exemple infrarouge, provoque une diminution ou une augmentation de la réabsorption.

B.1 - Détermination du flux lumineux émergent

Une couche de poudre luminescente, de faible épaisseur massique Ω, est posée sur un support transparent à la lumière émise (voir la figure B.1). On l'irradie sous incidence normale, avec un faisceau de rayons X monochromatique ($E = h\nu$) et on admet que la quantité d'énergie absorbée lors de l'effet photoélectrique primaire est entièrement utilisée dans les processus d'excitation (c'est le cas pratiquement, avec des (Zn, Cd)S soumis à des rayons X, suffisamment mous). Dans ces conditions la quantité de lumière créée dans une tranche de matériau comprise entre ω et $\omega+d\omega$ est égale à (voir par. 2.1.1 et 2.1.2) :

$$\eta_c \mu N E d\omega = \eta_c \mu N_o E \left[\exp(-\mu\omega)\right] d\omega \qquad (b.1)$$

Cette énergie lumineuse est émise pour moitié vers la gauche (d'où vient le faisceau X), pour moitié vers la droite (voir figure B.1).

Suivant Ludwig (voir réf. /86/ déjà citée au chapitre 2), on suppose qu'à la profondeur ω un flux lumineux $I_1(\omega)$ se propage vers la gauche et un flux $I_2(\omega)$ se propage vers la droite. En passant à travers la tranche d'épaisseur $d\omega$, ces flux sont augmentés de la quantité de lumière qui y est créée, tout en étant atténués par l'autoabsorption. En outre, les grains

de poudre rétrodiffusent une partie de chaque flux lumineux l'un dans l'autre. Les variations de flux par unité d'épaisseur, à la profondeur ω, sont alors :

$$\frac{dI_1}{d\omega} = (a+s)I_1 - sI_2 - \frac{1}{2}\eta_c \mu N_o E \exp(-\mu\omega)$$

$$\frac{dI_2}{d\omega} = -(a+s)I_2 + sI_1 + \frac{1}{2}\eta_c \mu N_o E \exp(-\mu\omega) \qquad \text{(b. 2)}$$

où a et s sont des coefficients décrivant respectivement l'autoabsorption et la diffusion de la lumière émise par le luminophore (on suppose que ces coefficients sont approximativement indépendants de la longueur d'onde d'émission).

La forme du système d'équation différentielles (b. 2) permet de déterminer facilement $I_1 + I_2$ et $I_1 - I_2$ et par suite I_1 et I_2. On trouve :

$$I_1(\omega) = \frac{1}{2}K_1\left(1+\sqrt{\frac{a}{a+2s}}\right)\exp\left[\sqrt{a(a+2s)}\,\omega\right] + \frac{1}{2}K_2\left(1-\sqrt{\frac{a}{a+2s}}\right)\exp\left[-\sqrt{a(a+2s)}\,\omega\right]$$

$$+\frac{1}{2}\eta_c \mu N_o E \frac{\mu-(a+2s)}{\mu^2-a(a+2s)}\exp(-\mu\omega) \qquad \text{(b. 3)}$$

$$I_2(\omega) = \frac{1}{2}K_1\left(1-\sqrt{\frac{a}{a+2s}}\right)\exp\left[\sqrt{a(a+2s)}\,\omega\right] + \frac{1}{2}K_2\left(1+\sqrt{\frac{a}{a+2s}}\right)\exp\left[-\sqrt{a(a+2s)}\,\omega\right]$$

$$-\frac{1}{2}\eta_c \mu N_o E \frac{\mu+a+2s}{\mu^2-a(a+2s)}\exp(-\mu\omega) \qquad \text{(b. 4)}$$

Les conditions aux limites : $I_1(\Omega) = 0$ et $I_2(o) = 0$ permettent de déterminer les constantes K_1 et K_2. On obtient :

$$K_1 = \frac{(a+2s)\,\eta_c \mu N_o E}{4\left[\mu^2 - a(a+2s)\right]} \cdot$$

$$\frac{\left(1-\sqrt{\frac{a}{a+2s}}\right)\left(1-\frac{\mu}{a+2s}\right)\exp(-\mu\Omega) - \left(1+\frac{\mu}{a+2s}\right)\left(1-\sqrt{\frac{a}{a+2s}}\right)\exp\left[-\sqrt{a(a+2s)}\,\Omega\right]}{\frac{a+s}{a+2s}\,\mathrm{sh}\left[\sqrt{a(a+2s)}\,\Omega\right] + \sqrt{\frac{a}{a+2s}}\,\mathrm{ch}\left[\sqrt{a(a+2s)}\,\Omega\right]} \cdot$$

$$K_2 = \frac{(a+2s)\,\eta_c\,\mu N_o E}{4\left[\mu^2 - a(a+2s)\right]} \cdot \qquad \text{(b. 6)}$$

$$\frac{(1+\sqrt{\frac{a}{a+2s}})(1+\frac{\mu}{a+2s})\exp\left[\sqrt{a(a+2s)}\,\Omega\right] - (1-\sqrt{\frac{a}{a+2s}})(1-\frac{\mu}{a+2s})\exp(-\mu\Omega)}{\frac{a+s}{a+2s}\,\mathrm{sh}\left[\sqrt{a(a+2s)}\,\Omega\right] + \sqrt{\frac{a}{a+2s}}\,\mathrm{ch}\left[\sqrt{a(a+2s)}\,\Omega\right]}$$

Les flux qui émergent de l'échantillon sont $I_1(o)$ et $I_2(\Omega)$.

Dans le cas où par exemple, la diffusion par les grains est négligeable devant l'absorption ($a \gg 2s$) on a :

$$I_1(o) = \frac{1}{2}\,\eta_c\,\frac{\mu N_o E}{\mu+a}\left[1 - \exp(\mu+a)\,\Omega\right] \qquad \text{(b. 7)}$$

$$I_2(\Omega) = \frac{1}{2}\,\eta_c\,\frac{\mu N_o E}{\mu-a}\left[\exp(-a\Omega) - \exp(-\mu\Omega)\right] \qquad \text{(b. 8)}$$

B. 2 - Effet d'une modification de la réabsorption par un rayonnement secondaire

Supposons qu'un rayonnement secondaire tel que l'infrarouge modifie à la fois le rendement quantique radiatif $P(P \to P')$ et le coefficient d'absorption $a(a \to a')$. Admettons en outre que la diffusion est négligeable devant l'absorption (modifiée ou non). Dans ces conditions, le coefficient de renforcement (ou d'extinction) moyen (ρ) de la lumière émergeant de l'échantillon s'écrit compte tenu de (b. 7) et (b. 8) et de la définition de η_c (voir chap. 2) :

$$\rho_1 = \frac{L_1}{L_{01}} = \frac{I_1'}{I_1} = C_1\,\frac{P'}{P} \quad \text{avec} \quad C_1 = \frac{\mu+a}{\mu+a'}\,\frac{1-\exp\left[-(\mu+a')\Omega\right]}{1-\exp\left[-(\mu+a)\Omega\right]} \qquad \text{(b. 9)}$$

$$\rho_2 = \frac{L_2}{L_{02}} = \frac{I_2'}{I_2} = C_2\,\frac{P'}{P} \quad \text{avec} \quad C_2 = \frac{\mu-a}{\mu-a'}\,\frac{1-\exp\left[(\mu-a')\Omega\right]}{1-\exp\left[(\mu-a)\,\Omega\right]} \qquad \text{(b. 10)}$$

Les relations (b. 9) et (b. 10) montrent que le coefficient ρ dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la direction dans laquelle la lumière émerge de celui-ci.

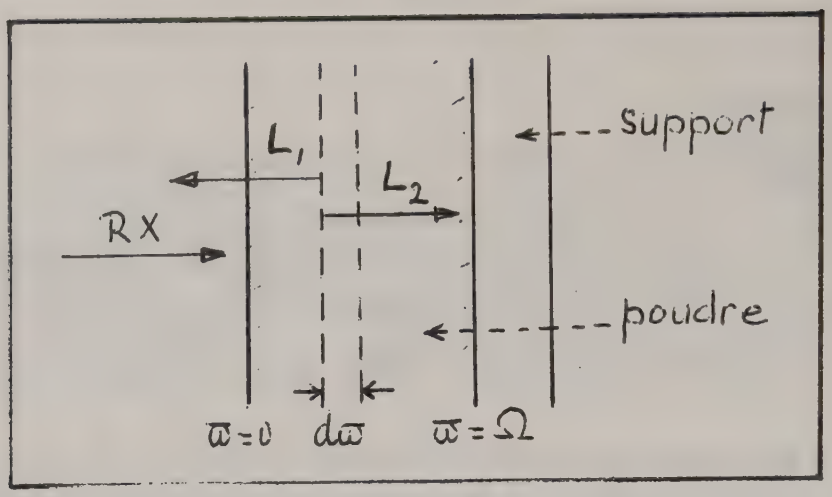


Figure B.1

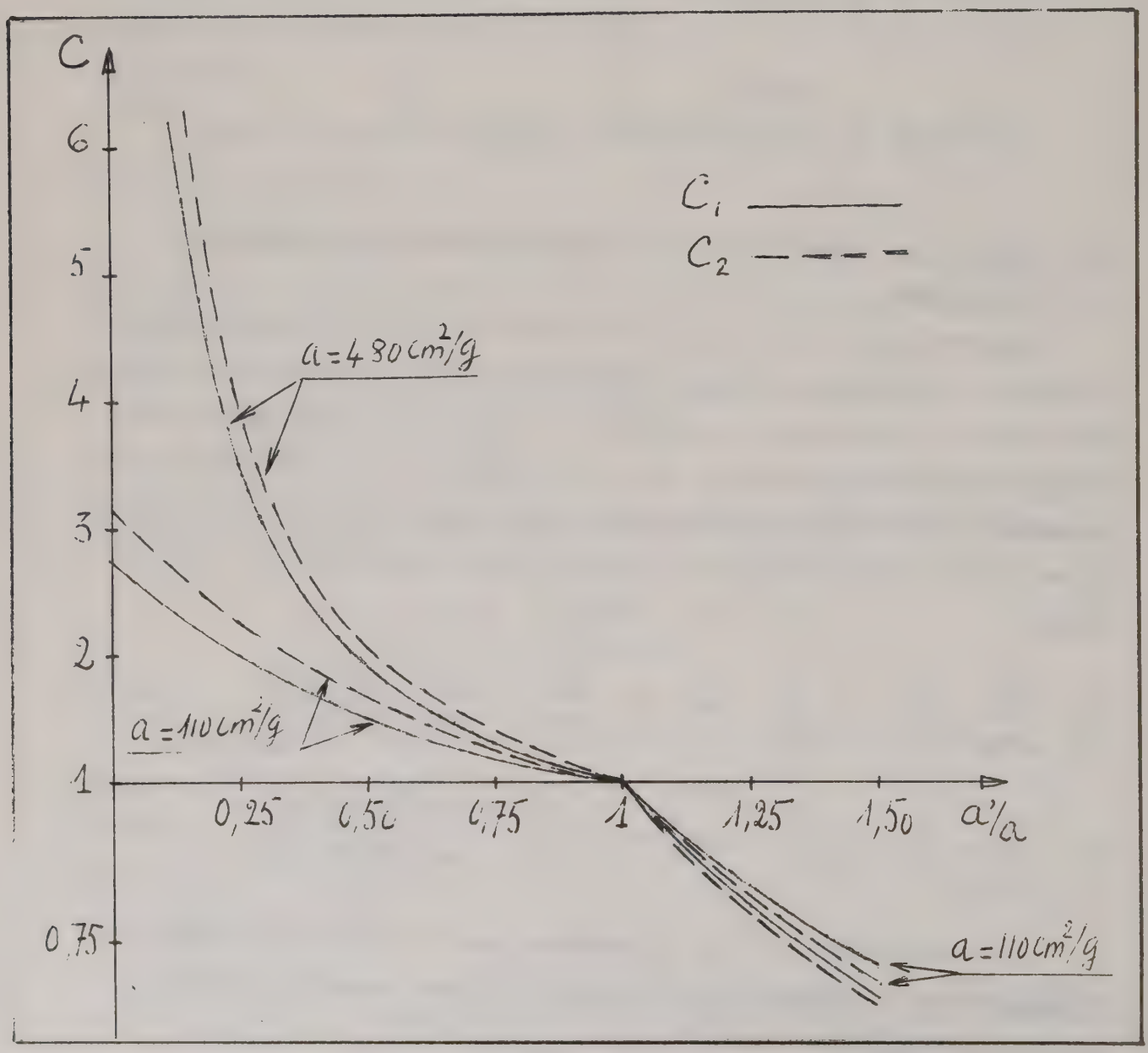


Figure B.2

Par ailleurs, les courbes de la figure B.2 représentent les variations de C_1 et C_2 en fonction de a'/a , pour différentes valeurs de a (voir le tableau ci-dessous), dans le cas où $\mu = 12{,}3\ cm^2/g$ et $\Omega = 25\ mg/cm^2$.

a (cm^2/g)	a (cm^{-1})	
	ZnS	$(Zn_{0,5}, Cd_{0,5})S$
110	450	490
480	1 970	2 130

On constate par exemple que des valeurs de C_1 et C_2 nettement plus grandes que 1, impliquent des coefficients d'absorption importants. En effet des valeurs de 500 cm^{-1} et plus, correspondent à celles que l'on rencontre a proximité de la limite d'absorption fondamentale ; en particulier, elles sont très supérieures aux valeurs habituelles ($\simeq$ qq $10cm^{-1}$) des coefficients d'absorption dus à des impuretés dont les concentrations seraient de l'ordre de quelques 10 ppm.

On pourrait montrer que les résultats obtenus ci-dessus en négligeant la diffusion sont aussi valables lorsqu'on tient compte de celle-ci.

APPENDICE C

C.1 - Permittivité complexe d'un diélectrique

Lorsqu'un diélectrique réel est soumis à un champ électrique sinusoïdal, le vecteur intensité de polarisation ($\vec{P}$) varie aussi périodiquement, à la même pulsation (ω) que le champ, mais avec un certain retard. Il en résulte qu'à l'intérieur du matériau, le champ électrique ($\vec{E}$) et le déplacement électrique ($\vec{D} = \varepsilon_o \vec{E} + \vec{P}$) ne sont pas en phase.

En posant :

$$E = E_o \exp(j\omega t) \quad \text{et} \quad D = D_o \exp\left[j(\omega t - \delta)\right]$$

on définit la permittivité complexe (ε^*) du diélectrique par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{D_o}{\varepsilon_o E_o} \exp(-j\delta) \quad \text{(c.1)} \quad \text{avec} \quad \operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad \text{(c.2)}$$

où ε_o est la permittivité du vide.

Considérons alors un condensateur plan dans lequel l'espace inter-électrodes est rempli d'un diélectrique de permittivité ε^* (on désignera par S et d la surface et la distance mutuelle des électrodes). En appliquant une tension sinusoïdale V à ce condensateur on crée dans le diélectrique une densité de courant

$$i = \frac{dD}{dt} = j\omega\varepsilon_o\varepsilon^* E = (\omega\varepsilon_o\varepsilon'' + j\omega\varepsilon_o\varepsilon')\frac{V}{d} \qquad \text{(c.3)}$$

ce qui correspond à un courant d'intensité

$$I = iS = \left(\frac{\varepsilon_o\varepsilon''\omega S}{d} + j\frac{\varepsilon_o\varepsilon'\omega S}{d}\right) V \qquad \text{(c.4)}$$

Cette dernière relation montre que le condensateur réel est équivalent à un condensateur parfait de capacité

$$C = \varepsilon' C_o \qquad \text{avec} \qquad C_o = \frac{\varepsilon_o S}{d} \qquad \text{(c.5)}$$

en parallèle avec une résistance :

$$R = \frac{1}{\sigma}\,\frac{d}{S} \qquad \text{avec} \qquad \sigma = \varepsilon_o\,\varepsilon''\,\omega \tag{c.6}$$

on a :

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{RC\omega} \tag{c.7}$$

L'impédance du condensateur réel peut s'écrire :

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} = \frac{1}{C_o\,\omega(\varepsilon''+j\varepsilon')} \tag{c.8}$$

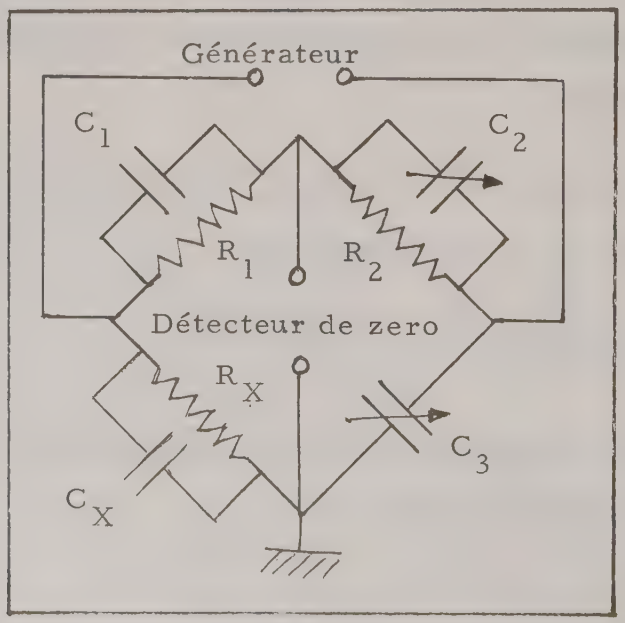
La conductivité σ caractérise les pertes dans le diélectrique. Celles-ci correspondent à la puissance moyenne ($\mathcal{P}$) effectivement dissipée dans l'unité de volume de diélectrique :

$$\mathcal{P} = \mathcal{R}_e\,(E\bar{i}) = E_o^2\;\omega\;\varepsilon_o\;\varepsilon''$$

où $\mathcal{R}_e$ désigne la partie réelle de $E\bar{i}$.

C. 2 - Mesures diélectriques au moyen du pont de Schering

Le circuit de base du pont de Schering est montré sur la figure ci-dessous.



Dans ce circuit les résistances R_1 et R_2 sont fixées ainsi que la capacité C_1 ; C_2 et C_3 sont des capacités variables permettant d'obtenir l'équilibre du pont ; C_X et R_X sont respectivement la capacité et la résistance du circuit parallèle équivalent au condensateur réel étudié.

La condition d'équilibre du pont s'écrit :

$$\frac{R_2}{1 + jR_2C_2\omega} \cdot \frac{R_X}{1 + jR_XC_X\omega} = \frac{1}{jC_3\omega} \cdot \frac{R_1}{1 + jR_1C_1\omega} \qquad (c.9)$$

d'où on tire :

$$C_X = C_3 \frac{1/R_1R_2 + C_1C_2\omega^2}{1/R_2^2 + C_2^2\omega^2} \qquad (c.10) \qquad R_X = \frac{1}{C_3} \frac{1/R_2^2 + C_2^2\omega^2}{(C_2/R_1 - C_1/R_2)\omega^2} \qquad (c.11)$$

et, pour le facteur de dissipation D,

$$D = \operatorname{tg}\delta = \frac{1}{R_XC_X\omega} = \frac{(C_2R_2 - C_1R_1)\omega}{1 + C_1R_1C_2R_2\omega^2} \qquad (c.12)$$

D'après (c. 12) la capacité C_2 peut être calibrée pour lire directement les valeurs de D à une fréquence ($\nu = \omega/2\pi$) donnée, puisque R_1, R_2 et C_1 sont fixées.

En général il existe une capacité et des pertes résiduelles (C'_X, R'_X) entre les terminaux du pont ; ceci implique certaines corrections. On fait, par exemple, deux mesures d'équilibre :

- l'une en l'absence de l'échantillon diélectrique étudié (C'_X, R'_X)
- l'autre avec l'échantillon dans le condensateur (C_X, R_X)

La capacité et la résistance en parallèle équivalente à l'échantillon sont alors :

$$C = C_X - C'_X \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{R} = \frac{1}{R_X} - \frac{1}{R'_X}$$

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.C. Phillips, Rev. of mod. Phys. 42, n° 3 (1970)

2 - W.L. Roth, "Physics and Chemistry of II-VI Compounds," North-Holland Publ. Co., Amsterdam, ch. 3 (1967)

3 - B. Lambert, T. Buch, A. Geoffroy, Phys. Rev. B8, 863 (1973)

4 - T. Buch, A. Geoffroy, B. Lambert, Journal de Physique, colloque C_3, suppl. n° 4, 35, C_3-159 (1974)

5 - B. Segal, même référence que /2/, ch. 1

6 - B. Ray, "II-VI Compounds", Pergamon Press Ltd., ch. 1 et 3 (1969)

7 - T.K. Bergstresser, M.L. Cohen, Phys. Rev. 164, 1069 (1967)

8 - D. Curie, "Champ cristallin et luminescence", Gauthiers-Villars, Paris, ch. XVI (1968)

9 - W. Lehmann, J. Electrochem. Soc., 449 (1966)

10 - D. Curie, "Luminescence in Crystals", J.Wiley, N.Y., p. 109 (1963)

11 - L. Mojarowsky, (Université de Dniepropetrovsk, URSS), communication privée

12 - J.S. Prener, F.E. Williams, J. Electrochem. Soc. 103, 342-6 (1956)

13 - W.W. Piper, F.E. Williams, Solid State Phys. 6, 95 (1958)

14 - R.H. Bube, "Photoconductivity of Solids," J. Wiley, N.Y., ch. 6 (1960)

15 - F.A. Kröger, J.E. Hellingmann, J. Electrochem. Soc. 95, 68 (1949)

16 - F.A. Kröger et Vink, Solid State Physics, vol. 2, Acad.Press, N.Y., (1956)

17 - Read, Phil. Mag. 45, 775, 1119 (1954)

18 - H.A. Klasens, J. Electrochem. Soc. 100, 72-80 (1953)

19 - J. Lambe, C.C. Klick, Phys. Rev. 98, 909 (1955)

20 - K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa, J.Phys.Chem.Sol. 29, 1827 (1968)

21 - E.F. Apple, F.E. Williams, J. Electrochem. Soc. 103, 342 (1959)

22 - D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak, Phys.Rev. 140, A 202 (1965)

23 - A. Suzuki, S. Shionoya, J. Phys. Soc. Japan, 31, 1455-62 (1971)

24 - D. Curie, voir référence /8/ : p. 112 à 115 et 215 à 216

25 - S. Shionoya, Y. Kobayashi et T. Koda, J. Phys. Soc. Japan, 20, 2046 (1965)

26 - I. Broser, K.H. Franke, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1013 (1965)

27 - I. Broser, H. Maier, H.J. Schulz, Phys. Rev. 140 A, 2135 (1965)

28 - I. Broser, H. Maier, J. Phys. Soc. Japan, 21 suppl., 254 (1966)

29 - J.S. Prener, F.E. Williams, J. Chem. Phys. 25, 361 (1956)

30 - T. Koda, S. Shionoya, Phys. Rev. 136, A 541 (1964)

31 - P.H. Kasai, Y. Otomo, J. Chem. Phys. 37, 1263 (1962)

32 - J. Schneider, B. Dischler, A. Rauber, J. Phys. Chem. Sol. 31, 337 (1970)

33 - G.D. Watkins, Sol. State Commun. 12, 589-92 (1973)

34 - K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa, J. Phys. Chem. Sol. 29, 1827-41 (1969)

35 - J.R. James, J.E. Nicholls, B.C. Cavenett, J.J. Davies, D.J. Dunstan, Sol. State Commun. 17, 969-972 (1975)

36 - H.W. Leverenz, "An Introduction to Luminescence of Solids", J. Wiley, N.Y., p. 194 à 217 (1968)

37 - H. Ortmann, H. Treptow, Z. Naturforsch. 16a, 910-916 (1961)

38 - H. Ortmann, H. Treptow, Phys. Stat. Sol. 3, K13-K17 (1963)

39 - S. Shionoya, T. Koda, K. Era, H. Fujiwara, J. Phys. Soc. Japan, 19, 7 (1964)

40 - T. Kushida, Y. Tanaka, Y. Oka, Solid State Commun. 14, 617-620 (1974)

41 - R.A. Ford, E. Kauer, A. Rabenau, D.A. Brown, Ber Bunsengesellschaft Phys. Chem. 67, 460 (1963)

42 - H.E. Gumlich, R.L. Pfrogner, J.C. Shaffer, F.E. Williams, J. Chem. Phys. 44, 3929 (1966)

43 - D.S. McClure, J. Chem. Phys. 39, 2850 (1963)

44 - D. Langer, S. Ibuki, Phys. Rev. 138, A 809 (1965)

45 - F.E. Williams, "Luminescence of Inorganic Solids, Acad. Press, N.Y., ch. 1, p. 25 (1966)

46 - J.W. Allen, Proc. Seventh Int. Conf. Phys. of Semiconductors, Dunod, Paris, p. 781-786 (1964)

47 - A. Rauber, J. Schneider, F. Matossi, Z. Naturforsch. 17a, 654 (1962)

48 - D.W. Langer, J.C. Helmer, N.H. Weichert, J. of Luminescence, 341-347 (1970)

49 - D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)

50 - J.C. Shafer, F.E. Williams, Phys. Stat. Sol. 38, 657 (1970)

51 - R. Leach, J. Electrochem. Soc. 101, 248 (1958)

52 - H. Kawai et T. Hoshida, Solid State Commun. 22, 391 (1977)

53 - P. Jaszczyn-Kopec, J.P. Pinceaux, M. Zigone, J.M. Kennedy, A. Stadtmuller, Solid State Commun. 32, 473 (1979)

54 - S. Shionoya, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 935-944 (1956)

55 - S. Shionoya, T. Koda, K. Era, H. Fujizawa, Proc. Intern. Conf. on Luminescence of Organic and Inorganic Materials, J. Wiley, N.Y., p. 355 (1962)

56 - M. Tabei, S. Shionoya, H. Ohmatsu, Japan. J. of Appl. Phys. 14, 2 (1975)

57 - T. Hoshina, H. Kawai, Japan. J. of Appl. Phys. 19, n° 2, 267-77 (1980)

58 - V.L. Levshin, N.S. Boradin, G.P. Neronova, Optik i Spektrosk. 3 258 (1957)

59 - F.A. Kroger, Thèse, Amsterdam (1940)

60 - N.A. Vlasenko, Optics and Spectroscopy, 8, 445 (1960)

61 - A.V. Komarov, S.M. Ryabchenko, N.I. Vitukhovski,

62 - A.V. Komarov, S.M. Ryabchenko, O.V. Terletskii, I.I. Zheru, R.D. Ivanchuk, Sov. Phys. JETP 46, 318 (1977)

63 - G.A. Slack, F.S. Ham, R.M. Chrenko, Phys. Rev. 152, 152 (1966)

64 - G.A. Slack, B.M. O'Meara, Phys. Rev. 163, 335 (1967)

65 - F.S. Ham, G.A. Slack, Phys. Rev. B4, 777 (1971)

66 - J. Dieleman, J.W. de Jong, T. Meijer, J.Chem.Phys. 15, 3178 (1966)

67 - P. Jaszczyn-Kopec, B. Lambert, J. of Luminescence, 10, 243 (1975)

68 - W.C. Holton, J.S. Schneider, T.L. Estle, Phys. Rev. 133, 136 (1964)

69 - M. Tabei, S. Shionoya, J. of Luminescence, 15, 201 (1977)

70 - I. Broser, H.J. Schulz, J. Electrochem. Soc. 108, 545 (1961)

71 - J.W. Allen, Phys. Rev. B 9, 1564 (1974)

72 - R. Henck, Thèse, Strasbourg (1967)

73 - C. Marti, Thèse, Paris, n° CNRS A.O. 1076 (1966)

74 - H. Gobrecht, H.E. Gumlich, Z. Physik, 158, 226 (1959)

75 - C. Marti, J. Physique, 28, 839 (1967)

76 - H. Gobrecht, H.E. Gumlich, J. Zum Bruch, Z. Physik 162, 169 (1961)

77 - H. Roppischer, M. Klopfleisch, Phys. Stat. Sol. (a), 20, K21 (1973)

78 - F.A. Kroger, Erg. Exakten Naturwissenschaften, 85 (1956)

79 - H. Kallmann, J. Dresner, Phys. Rev. 114, 71 (1959)

80 - A. Geoffroy, C.R. Acad. Sc. Paris, 261, 5072 (1965)

81 - N.T. Gordon, J.W. Allen, Solid State Commun. 37, 441 (1981)

82 - H.E. Gumlich, J. of Luminescence 23, 73 (1981)

83 - Storm et Israel H.I., "Photon Cross Sections from 0,001-100 MeV for Elements 1 through 100", Report LA 3753, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, USA

84 - C.A. Klein, J. Appl. Phys. 39, 2029 (1968)

85 - G.W. Ludwig, J.D. Kingsley, J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sc., 117, 348 et 353 (1970)

86 - C.D. Broyles, D.A. Thomas, S.K. Haynes, Phys.Rev. 89, 715 (1953)

87 - E.H.S. Burhop, "The Auger Effect and Other Radiationless Transitions" ch. 17, sec. 3, Cambridge University Press, London (1952)

88 - W. Lehmann, J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sc., 117, 1164 (1971)

89 - G.W. Ludwig, J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sc., 117, 1152 (1971)

90 - H. Kallmann, G. Spruch, Phys. Rev. 103, n° 1 (1956)

91 - H. Kallmann, J. Dresner, Phys. Rev. 114, n° 1 (1959)

92 - D. Curie, "Luminescence in Crystals", ch. IV, p. 86, J. Wiley (1963)

93 - S. Rothschild, J. Electrochem. Soc. 110, 28 (1963)

94 - G.H. Blount, P.B.P. Phipps, R.H. Bube, J. Appl. Phys. 38 (1967)

95 - H. Mitsubashi, H. Komura, J. Chikawa, Congrès de Luminescence, Tokyo, p. 179 (1976)

96 - G.F. Alfrey, M.A.S. Sweet, J. of Luminescence 4, 291-308 (1971)

97 - J. Roux, Thèse, Ann. Physique 13, 1, 493-545 (1956)

98 - P. Krispin, W. Ludwig, Phys. Stat. Solidi, 5, 573 (1964)

99 - Debye, Polar Molecules Chem. Catalog., N. Y. (1929)

100 - B. Lambert, C. Marti, J. de Physique, 28, 967 (1967)

101 - T. Ceva, Thèse, Paris (1970)

102 - K.W. Wagner, Archiv. Elektrotech. 2, 371 (1914)

103 - K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Physics, 9, 341 (1941)

104 - F.I. Vergunas, Malkin, Sov. Phys. Solid State, 2, 9 (1961)

105 - P. Mark, H.P. Kallmann, J. Phys. Chem. Sol., 23, 1067-78 (1962)

106 - Jaffe, H.P. Kallmann, J. Amer. Soc. 86, 17, 3428 (1964)

107 - H.P. Kallmann, B. Kramer, A. Perlmutter, Phys.Rev. 89, 4, 700 (1953)

108 - H.K. Henisch, Electroluminescence, Pergamon Press, ch. 2 (1962)

109 - P. Mark, H.P. Kallmann, The Physics and Chemistry of Solids, 3 1073 (1962)

110 - Y. Uehara, Bull. St. Marianna, Univ. School of Medecine, 3, 57 (1974)

111 - T. Kushida, Y. Tanaka, Y. Oka, J.Phys.Soc.Japan, 37, 1341 (1974)

112 - J.S. Blakemore, "Semiconductor Statistics", Pergamon Press, ch.10 (1962)

113 - Devoré, Phys. Rev. 102, 86 (1956)

114 - W. Shockley, "Electrons and Holes in Semiconductors", D. Van Nostrand, N.Y., ch. 12 (1959)

115 - P.T. Landsberg, M.J. Adams, J.of Luminescence, 7, 3-34 (1973)

116 - P.T. Landsberg, D.J. Robbins, Sol. State Electronics, 21, 1289 (1978)

117 - A. Geoffroy, C. Marti, A. Bourdon, J. of Luminescence, 18/19, 707 (1979)